Über
das metallische Calcium.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Hans Schlegel

aus **Niederrossla** i. S.-Weimar.

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und Ostwald.

Leipzig, den 17. Juli 1906.

Der Procancellar.

Marx.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

sage ich für das mir jederzeit erwiesene Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank.

Auch dem

Herrn Privatdozent Dr. K. Beck

sowie

Herrn Dr. phil. A. Sieverts

spreche ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen herzlichsten Dank aus.

Inhalt.

Seite

1. Darstellungsmethoden 7
2. Eigenschaften des Calciums 12
   Calciumhydrür 14
3. Calcium-Stickstoffverbindungen 17
4. Einige Anwendungen des metallischen Calciums 23
   Reduktion von $C_6H_5NO_2$ in saurer Lösung 24
   Reduktion von $C_6H_5NO_2$ in alkalischer Lösung 25
   Reduktion von Oximen etc. 27
5. Organische Calciumverbindungen 31
6. Calciumlegierungen 40
7. Das Goldschmidtverfahren mit Calcium 56
   Versuche zu einer Molekulargewichtsbestimmung 57
8. Spektroskopische Untersuchungen 58
9. Zusammenfassung der Resultate 72

1. Darstellungsmethoden.

Der erste Versuch, das metallische Calcium darzustellen, ist von Davy[1]) im Jahre 1808 gemacht worden. Er verfuhr hierbei folgendermaßen. „Auf ein als Anode dienendes Platinblech wurde ein aus feuchtem $Ca(OH)_2$ geformter Klotz gestellt, der in einer Höhlung das als Kathode dienende Quecksilber enthielt. Das durch Elektrolyse entstandene Calciumamalgam wurde im H-Strome destilliert. Der äußerst geringe Rückstand war jedoch nie reines Calcium, sondern enthielt stets noch Hg."

Bunsen und Matthiesen[2]) erhielten Calcium von zusammenhängender Form durch Elektrolyse eines Gemisches von Calciumchlorid und Strontiumchlorid im Verhältnis 2:1, unter Zusatz von etwas Chlorammonium. In die geschmolzene Masse wurde der positive Kohlepol eingetaucht, während ein die Oberfläche der Schmelze gerade berührender Eisenstab Kathode war, an welchem sich das Calcium in Kügelchen ansammelte. Der Zusatz von Strontiumchlorid sollte die Masse leichter zum Schmelzen bringen.[3]) Die Hauptschwierigkeit bei dieser Anordnung lag darin, daß das $CaCl_2$ selbst bei Weißglut noch Wasser gebunden hielt, welches mit dem Calcium $Ca(OH)_2$ bez. CaO bildete und dadurch Stromstörungen hervorrief.

---

[1]) Gilb. Ann. **32**, 369 (1808).
[2]) Ann. d. Ch. u. Ph. **93**, 277 und **94**, 157 (1855).
[3]) Journ. chem. Soc. **8**, 28.

Die erste bemerkenswerte Erwähnung in der deutschen Fachliteratur finden wir von E. Frey[1]), welcher in der chemischen Fabrik von Dr. Schuchardt in Görlitz nach einem modifizierten Bunsenverfahren sowohl Calcium, als auch Strontium, Lithium und Cer hergestellt hat. Frey berichtet jedoch daselbst, daß bei Anwendung von großen Quantitäten Ausgangsmaterial stets nur kleine Mengen von Ca erhalten worden sind. Frey arbeitete vorteilhafter mit Stromstärken von 60 Ampère, während Bunsen 90 Ampère anwendete. Er bekam blanke Kugeln bis zu 4 g Gewicht. In Benzol, über Natrium rektifiziert, standen sie auf den Ausstellungen zu London und Philadelphia zur Ansicht.

Eine ganz andere und zwar chemische Darstellungsmethode war die von Dumas[2]). Er erhitzt Natrium mit der siebenfachen Menge Jodcalcium in geschlossenen Retorten unter Druck. Die Temperatur darf nicht zu hoch sein, da die Reaktion

$$2\,Na + CaJ_2 = 2\,NaJ + Ca$$

umkehrbar ist; auch muß die Retorte geschüttelt werden, damit sich ein zusammenhängender Regulus bildet, weil die Trennung des Calciums von der Schlacke nur schlecht gelingt.

Die letzte der alten Methoden, die noch erwähnt werden soll, ist die von Caron:[3])

Man erhitzt 300 Teile geschmolzenen und gepulverten Chlorcalciums, 400 Teile reines Zink und 100 Teile Natrium zur Rotglut, bis Zinkdämpfe auftreten. Man läßt erkalten und erhitzt das entstandene Zinkcalcium im Kohletiegel zur Entfernung des Zinks. Ausbeute bis zu 16%.

Es gibt noch eine ganze Reihe älterer Darstellungsmethoden, doch sind sie sämtlich für die Praxis nicht verwendbar. Vergleicht man nun die Eigenschaften des Calciums, die die verschiedenen Forscher, die es darstellten, angegeben, so findet man die widersprechendsten Berichte.

---

[1]) Liebigs Annalen **183,** 367 (1876).
[2]) Dumas, Comptes rendus **47,** 575 (1859).
[3]) Caron, Comptes rendus **50,** 547 (1860).

Davys Calcium hatte gelbbraune Farbe, Bunsen und Matthiessen beschreiben es als ein ausgesprochen gelbes Metall, das auf dem Probierstein einen goldgelben Strich gibt, härter als Blei ist, das spezifische Gewicht 1,5778 hat, sehr zähe und hämmerbar ist und an trockener Luft unverändert bleibt, während es in Feuchtigkeit sehr rasch anläuft. Nach Frey dagegen hat es die Farbe des Aluminiums und ist sehr spröde. Nach Caron ist es hämmerbar und läßt sich zu Fäden ausziehen. Nach Crookes[1]) zersetzt es Wasser sehr langsam und vereinigt sich leicht mit Halogenen. Nach neueren Untersuchungen vereinigt es sich bei gewöhnlicher Temperatur weder mit Chlor noch mit Brom oder Jod.

Diese Umstände lassen leicht erkennen, daß das Calcium nie in reinem Zustande vorgelegen hat. Bei Bunsen wird es mit Strontium legiert gewesen sein, bei Davy hat es noch Quecksilber enthalten, bei Caron wird sich bei der Reduktion des Zinkcalciums mit Kohle das Carbid gebildet haben. Relativ noch am reinsten scheint das Calcium von Frey gewesen zu sein. — Von den neueren Arbeiten über die Darstellung des Calciums sind besonders die von Borchers und Stockem[2]) und die von Ruff und Plato[3]) zu erwähnen. Im Prinzip sind sich diese Arbeiten ähnlich; es handelt sich darin hauptsächlich um Prioritätsfragen.

In letzter Zeit nun ist es den chemischen Fabriken in Bitterfeld gelungen, genügend reines Calcium in beliebigen Mengen darzustellen. Das Verfahren genau zu beschreiben bin ich nicht in der Lage, da die Fabrik keine Besichtigung gestattet. Im Prinzip ist es wieder die Bunsen-Matthiessensche[4]) Anordnung. Die Kohlenanode taucht in geschmolzenes Chlorcalcium ein, die Kathode ist ein Eisenstab, der die Schmelze berührt. Man arbeitet mit 60 Amp.; das Calcium sammelt sich an der Kathode in einem Klumpen an, den man so weit

[1]) Crookes, Proc. R. Soc. **32,** 206.
[2]) Ztschr. f. Elektrochemie **8,** 756, 938 etc. (1902).
[3]) Berichte d. d. ch. G. **35,** 3612 (1902).
[4]) Vergl. Ztschr. f. Elektrochemie **10,** 508 (1904).

herauszieht, daß er die Schmelze noch berührt. Das Calcium scheidet sich weiter ab, und, indem man den Eisenstab immer höher zieht, erhält man das Metall in Stangenform, die in den Handel gebracht werden und 150—250 g wiegen.

Dieses mir von der Bitterfelder Fabrik zur Verfügung gestellte Calcium ist, wie Analysen von K. Arndt[1]) ergaben, zusammengesetzt aus

99,50% Ca
0,20% Si
0,30% Al
100,00%.

Es hat weder ausgesprochen weiße noch gelbe Farbe, ist aber bedeutend gelber als gediegenes Silber. Am nächsten kommt seine Farbe wohl dem Glockenmetall.

An trockener Luft hält es sich unverändert; es ist wenig dehnbar, läßt sich zwar hämmern, wird aber dann brüchig. Im Vergleich zu Natrium ist es zähe und läßt sich deshalb nicht mit einer gewöhnlichen Natriumpresse in Fäden pressen. Es läßt sich schneiden, ist aber viel härter als Natrium und Kalium und noch etwas härter als Blei. Durch Feilen erhält man ein Pulver, das genau so aussieht, wie Eisenfeile. Dieses Pulver hebt man am besten in evakuierten Flaschen auf. Am schnellsten zerkleinert man das Calcium mit einer sauberen, scharfen Raspel. Man erhält dann in kurzer Zeit ziemlich beträchtliche Mengen von Metall, das nun fast für alle Versuche genügend fein verteilt ist. Die Raspel oder die Feile reinigt man am besten durch Übergießen mit Salzsäure und darauffolgendes gutes Abspülen mit Wasser, Alkohol und Äther. — In der ersten Zeit habe ich das Calcium, um es in geeignete Form zu bringen auf der Drehbank zu Spähnen oder Spiralen abgedreht. Auch diese Methode eignet sich sehr gut zum Zerkleinern des Metalls, denn man kann leicht, nach Entfernung der Oxydkruste, kräftige oder haardünne Spähne abdrehen, die oft die Form von Spiralen bis zu 20 cm

[1]) Arndt, Berichte d. d. ch. G. **37**, 4734 (1904).

Länge haben. Auch die Drehspäne hebt man zweckmäßig in mit Gummistopfen gutverschlossenen Glasflaschen auf. Sie unter Ligroïn oder Benzol aufzubewahren ist nicht angebracht, da dann die glänzende Oberfläche bald stumpf wird. Endlich möchte ich noch darauf aufmerksam machen, daß man bei allen Zerkleinerungsmethoden mit Vorsicht zu Werke gehen muß. Vor allem ist es nötig, sich gegen den Calcium- und Kalkstaub zu schützen, der, eingeatmet, sehr unangenehme Krankheitserscheinungen, wie Schlingbeschwerden, Lähmung der Speichelsekretion und Erbrechen hervorruft. An dieser Stelle möchte ich auch noch einer in jüngster Zeit erschienenen Veröffentlichung von Doermer[1]) gedenken. Er schreibt: „Bei Versuchen, die ich mit elektrolytischem Calcium von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld anstellte, fand ich, daß ziemlich kräftige Explosionen entstanden, wenn ich das Metall auf meinem Ambos mit dem Hammer stark anschlug. Die Explosion erfolgte mit deutlichem Knall unter lebhaftem Aufleuchten, und verbrennende Calciumkugeln flogen dabei umher . . .“ „die Explosion ist aber sehr viel geringer, oder vielleicht überhaupt nicht vorhanden, wenn man von Rost und Eisenoxyd (!) möglichst oder völlig freie Werkzeuge benutzt. . . .“ — Ich habe diesen Versuch wiederholt, aber kein einziges Mal auch nur die geringste Explosion bemerkt, gleichviel, ob der Hammer oder der Ambos rostig waren; dennoch scheint auch hier Vorsicht geboten zu sein.

[1]) Berichte **39**, 211 (1906) vorl. Mittg.

2. Eigenschaften des Calciums.

Das Calcium hat, wie bereits erwähnt, eine dem Glockenmetall ähnliche Farbe und schmilzt im Vakuum (0,5 mm) bei 797—800°. Sein spezifisches Gewicht wurde zu 1,54 gefunden. Es ritzt Blei aber nicht Calciumcarbonat und kristallisiert nach Moissan in hexagonalen Tafeln oder in Rhomboëdern.

Wasser wird durch Calcium im Anfang stürmisch zersetzt. Das Metall schwimmt bei genügend feiner Verteilung einige Zeit auf der Oberfläche hin und her, bald jedoch sinkt es zu Boden und entwickelt nur noch einen sehr langsamen Wasserstoffstrom, der nach einiger Zeit vollkommen aufhört, besonders dann, wenn man Calciumstücke von kleiner Oberfläche anwendet. Das Metall hat sich mit einer unlöslichen Schicht von Hydroxyd bedeckt, welche nun eine weitere Einwirkung von Wasser ausschließt.

Im Sauerstoffstrome verbrennt das Calcium bei 250° mit intensiv leuchtender Flamme. Die hierbei entstehende Hitze ist so groß, daß das gebildete Calciumoxyd teilweise schmilzt. An der Luft erhitzt, verbrennt es bei genügend feiner Verteilung unter Funkensprühen zu CaO und Ca_3N_2, denn das entstandene Pulver entwickelt mit Wasser Ammoniak.

Von flüssigem Chlor oder von Chlorgas wird Calcium in der Kälte nicht angegriffen. Erhitzt man jedoch auf 400°, so verbrennt es mit strahlendem Lichte zu Chlorcalcium.

Calcium und Brom. Bringt man Calcium mit frischdestilliertem, reinem, wasserfreiem Brom zusammen, so findet keine Reaktion statt. Enthält das Brom jedoch nur Spuren

von Wasser, so tritt sofort lebhafte Zersetzung ein. Ich habe diesen Versuch auch noch folgendermaßen angeordnet. In ein Schälchen gibt man etwas frischdestilliertes Brom und einige blanke Calciumspäne. Es findet keine Reaktion statt. Setzt man nun aber das Schälchen auf Wasser, so wird dieses von dem stark hykroskopischen Brom absorbiert und sofort beginnt die Zersetzung des Calciums. In trockenem, gasförmigem Brom verbrennt das Metall bei dunkler Rotglut.

Calcium und Jod. Es findet auch hier bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt. Erst bei ziemlich kräftigem Erhitzen verbrennt das Metall im Joddampf.

Schwefel verbindet sich noch unter 350° mit blankem Calcium. Das Sulfid ist weiß und wird durch verdünnte HCl unter Bildung von H_2S zersetzt.

Moissan,[1]) dem wir die erste völlige Zusammenstellung aller Eigenschaften des Calciums verdanken, erwähnt noch: Calcium zersetzt SO_2 unter Feuererscheinung bei Dunkelrotglut; es verbrennt in Stickoxyd und reduziert P_2O_5 unterhalb Rotglut unter Explosion. Kieselsäure wird von Ca unterhalb Rotglut unter Wärmeentwickelung und Bildung von Calciumsilicid und etwas Si reduziert. Rauchende Salpetersäure greift reines Calcium nur sehr wenig an, bei Gegenwart geringer Mengen Wasser wird die Reaktion lebhafter. Rauchende H_2SO_4 wird in der Kälte sofort unter Bildung von Schwefel und SO_2 reduziert. Salzsäure und Essigsäure wirken lebhaft unter Entwickelung von H ein. Im HCl-Strom erhitzt, erglüht das Ca und es entsteht $CaCl_2$, mit H_2S ist die Reaktion noch heftiger. Beim Erhitzen in trockenem, gasförmigem NH_3 tritt an einem Punkte eine Feuererscheinung auf, welche sich ohne weitere Wärmezufuhr weiter verbreitet. Es entsteht dabei ein Gemenge des Nitrits und Hydrürs. — Die Verbindungen des Calciums mit Wasserstoff und mit Stickstoff sind die interessantesten.

---

[1]) Moissan, Comptes rendus **127**, 619ff. (1898).

Calciumhydrür.

Moissan[1]) gibt zur Darstellung dieser Verbindung folgende Vorschrift: „Man bringt 1—2 g reines kristallisiertes Calcium in ein Nickelschiffchen, das in einer Röhre liegt, durch die ein reiner, trockener Wasserstoffstrom streicht. Der Wasserstoff wird gereinigt in zwei zur Rotglut erhitzten Porzellanrohren, von denen die eine mit Kupfer, die andere mit Bor gefüllt ist. Dann wird noch mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Reaktion statt. Ist die Röhre mit Wasserstoff gefüllt, so läßt man das Gas unter einem Druck von 30 40 ccm Wasser austreten. Erhitzt man nun langsam, so sieht man, wie bei dunkler Rotglut die Masse Feuer fängt. Man erhält eine weiße Substanz. Im Nickelschiffchen darf man nie mehr als 1—2 g Calcium anwenden, da sich sonst leicht Ca-Ni-Legierungen bilden . . . .“ Ich habe diese Verbindung auf noch einfachere Weise erhalten. Den Wasserstoff erhielt ich durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure 1 : 1000. Er wurde über gutreduzierte Kupferspiralen geleitet und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dann trat er in ein Verbrennungsrohr von Jenaer Glas, in welchem sich 4—6 Porzellanschiffchen aus Meißener Porzellan befanden. Am anderen Ende der Röhre trat der Wasserstoff durch eine Spitze aus. In jedem Schiffchen war etwa 1—2 g Calcium. Nachdem die Röhre mit Wasserstoff gefüllt war, wurde langsam bis zu ganz dunkler Rotglut erhitzt. Fast genau zu gleicher Zeit trat in jedem Schiffchen an einem Punkte ein Aufleuchten auf, das sich bald durch die ganze Masse fortsetzte. Die Substanz kühlte im Wasserstoffstrome ab.

Calciumhydrür CaH_2 ist, sofern reines Calcium und besonders reiner Wasserstoff vorlag, eine weiße Substanz von kristallinischem Bruch. Bei 600° im Vakuum ist es noch unzersetzlich. Sein spezifisches Gewicht ist 1,7. Von Chlor wird es in der Kälte nicht angegriffen, bei Rotglut verbrennt

[1]) Comptes rendus **127**, 29 (1898).

es darin mit intensiv blaurotem Lichte zu $CaCl_2$. In Brom- und vor allem in Joddampf ist die analoge Reaktion sehr heftig. Auf einem Platinblech an der Luft erhitzt, verändert es sein Aussehen selbst beim Glühen nicht. Im Knallgasgebläse verbrennt es jedoch explosionsartig zu CaO. In die farblose Bunsenflamme eingestreut gibt es, wie das Metall selbst, glänzende Funken. In Sauerstoff verbrennt CaH_2 bereits bei schwachem Erhitzen mit intensiv strahlendem, rötlichweißem, blendendem Licht zu CaO. An den kalten Stellen der Röhre setzen sich Wassertropfen ab. Die Temperatur steigt hierbei so hoch, daß das Meißener Porzellanschiffchen oft glatt durchschmilzt. Auch das entstandene CaO ist geschmolzen und zeigt unter dem Mikroskop oft kleine Kristalle. Mit N_2 reagiert es bei gewöhnlicher Temperatur nicht. In Phosphordampf wird es bei ca. 500° in eine braune Masse verwandelt, die mit kaltem Wasser unter Bildung von PH_3 reagiert. Äußerst heftig wird Wasser zersetzt. Sowohl der Wasserstoff des Wassers, als auch der des Calciumhydrürs vereinigen sich in folgender Reaktion:

$$CaH_2 + 2H_2O = CaO + H_6.$$

Die Zusammensetzung und die Formel hat Moissan[1]) festgestellt. Von absolutem Alkohol wird CaH_2 in der Kälte nicht angegriffen. Enthält derselbe aber nur geringe Spuren von Wasser, so findet sofort Zersetzung statt. Calciumhydrür ist deshalb ein sehr gutes Mittel, um Wassergehalt in Alkohol oder in Flüssigkeiten, die durch wenig Wasser verunreinigt sind, nachzuweisen.

Ein vorzügliches Mittel, vollkommen absoluten Alkohol darzustellen, ist aber nach L. W. Winkler das metallische Calcium selbst. Man verfährt zu diesem Zwecke folgendermaßen:[2]) „Aus käuflichem „absoluten" Alkohol entfernt man den darin enthaltenen Aldehyd durch mehrtägiges Stehen-

[1]) Moissan, Comptes rendus **127,** 33 (1898).

[2]) Winkler, Berichte **38,** 3612 (1905), bestätigt von Goldschmidt, Ber. **39,** 712 (1906).

lassen über feinverteiltem Silberoxyd, das den Aldehyd zu Essigsäure oxydiert. Letztere wird durch gleichzeitig zugefügtes Ätzkali gebunden.

Die Entfernung des Wassers geschieht durch mehrstündiges Erwärmen und schließliche Destillation über Calciumfeilspänen (20 g pro Liter). Der so erhaltene Alkohol ist 99,9%ig und wird nochmals mit wenig Calcium (1—2 g pro Liter) destilliert. Der Vorzug der Verwendung des Calciums vor der des Natriums besteht darin, daß das gebildete Calciumhydroxyd oder -Oxyd fast unlöslich in Alkohol ist.“ — Es wurde nun versucht, ob zum Entwässern des Alkohols an Stelle des Calciums vielleicht das Calciumhydrür mit gleichem oder besserem Erfolge anzuwenden wäre, denn es wurde vermutet, daß das Hydrür nicht allein wasserentziehend wirken, sondern gleichzeitig auch etwa vorhandenen Aldehyd zu Alkohol reduzieren würde. Calciumhydrür wurde in der bekannten Weise dargestellt und mit käuflichem, absolutem Alkohol zwei Stunden lang zum beginnenden Sieden erhitzt und abdestilliert. Das Destillat zeigte jedoch stark alkalische Reaktion und kräftigen Geruch nach Ammoniak. Letzteres rührte offenbar von zersetztem Calciumnitrid her, mit dem das Calciumhydrür verunreinigt war. Es gelang nicht, durch erneute Destillationen das Ammoniak völlig von dem Alkohol zu trennen. Die Lösung zeigte auch keinen konstanten Siedepunkt. Da es nun sehr umständlich ist, reines Calciumhydrür darzustellen, so wird diese Methode gegenüber dem viel einfacheren Winklerschen Verfahren nicht in Frage kommen.

3. Calcium-Stickstoffverbindungen.

Die Verbindung Ca_3N_2 ist bereits dargestellt, sie entsteht, wenn Calcium im Stickstoffstrome geglüht wird. Ich erhielt sie auf folgende Weise. Der Stickstoff wurde dargestellt aus 100 g KNO_2, 100 g NH_4Cl, 100 g $K_2Cr_2O_7$, gelöst in 500 ccm Wasser,[1]) und das beim Erwärmen entweichende Gas im Gasometer aufgefangen. Der Stickstoff wurde zunächst über glühendes Kupfer geleitet, dann mit konzentrierter H_2SO_4 getrocknet und trat hierauf in das Verbrennungsrohr, in dem sich ein mit Calciumfeile beschicktes Schiffchen befand. Nach einstündigem Erhitzen zur Rotglut hinterblieb ein grauweißes Pulver von Calciumnitrid, das sich mit Wasser unter Bildung von Ammoniak zersetzte, was nicht gegen die Richtigkeit der Formel spricht:

$$Ca_3N_2 + 6\,H_2O = 2\,NH_3 + 3\,Ca(OH)_2.$$

Calciumammonium.

Läßt man Kalium oder Natrium auf flüssiges Ammoniak einwirken, so tritt unter Schmelzen der Substanzen eine intensive Blaufärbung auf und es entsteht Kalium- bezw. Natriumammonium. Beim Verdunsten des Ammoniaks bilden sich die Metalle zurück. Über die Konstitution dieser Körper ist man noch nicht einig. Manche Forscher halten sie für wirkliche Verbindungen, andere betrachten sie als einfache

[1]) Richter, anorg. Chemie S. 126.

Lösungen von Alkalimetall in Ammoniak. Moissan,[1]) dem wir die Arbeiten über die Einwirkung von Ammoniak auf Alkali- und Erdalkalimetalle verdanken, schreibt: „Die Grenze der Begriffe Lösung und Verbindung ist in diesem Falle so unbestimmt, daß es zwecklos ist, darüber zu diskutieren ..."

Der Moissansche Versuch gestaltete sich folgendermaßen.

Vier U-förmige Röhren, die miteinander verbunden wurden, enthielten 1. Lithium, 2. Natrium, 3. Kalium und 4. Calcium. Es wurde ein trockener Ammoniakstrom durchgeleitet und man beobachtete folgendes:

Na wird angegriffen bei -20^0 (schmilzt),
K „ „ „ -2^0 (schmilzt),
Ca „ „ „ $+20^0$ (ohne zu schmelzen),
Li „ „ „ $+70^0$ (ohne zu schmelzen).

Calcium und Lithiumammonium sind haltbare Verbindungen, während Kalium- und Natriumammonium bei -2^0 resp. bei -20^0 das NH_3 abgeben und die Metalle zurückbilden. Man kann auch aus dem Calciumammonium das Calcium wieder herstellen, ohne daß sich ein Amid bildet, man darf jedoch die Temperaturgrenze $+20^0$ nicht überschreiten.

Darstellung von Calciumammonium.[2])

Kristallisiertes Calcium wird in ein U-förmiges Gefäß gebracht und auf einer Temperatur von $+15^0$ gehalten. Man läßt auf das Metall einen trockenen NH_3-Strom einwirken und bemerkt bald, wie das Calcium eine gelbe, goldglänzende Farbe annimmt und dabei sein Volumen vergrößert. Im Moment, wo das NH_3 das Calcium überstreicht, steigt die Temperatur und man tut gut, den Gasstrom zu mäßigen und zu kühlen. Bei Temperaturen zwischen 15 und 20^0 bildet sich nur eine haltbare Verbindung und man beobachtet kein Schmelzen, wie bei den Alkalimetallen Kalium und Natrium.

[1]) Moissan, Comptes rendus **127**, 685 (1898).
[2]) Moissan, Comptes rendus **127**, 685 f. (1898).

Calciumammonium fängt Feuer an der Luft. Bringt man es mit flüssigem NH_3 zusammen, so bildet es damit eine pastenförmige Masse, indem NH_3 gebunden wird. Dieser Körper ist übrigens fast unlöslich in flüssigem Ammoniak; die überstehende Flüssigkeit ist zwar ganz schwach blau gefärbt, doch enthält sie nur Spuren von Calcium gelöst. Das Calciumammonium ist bronzefarben und zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur sowohl in gasförmigem als auch in flüssigem Ammoniak.

Moissan[1]) hat zur Bestimmung der Formel vier Analysen des auf eben beschriebene Weise dargestellten Körpers ausgeführt, deren Zahlen ich hier folgen lasse. No. 1—3 sind durch Synthese gemacht worden, indem man einerseits das Ca, andererseits das NH_3 abwog. No. 4 ist ausgeführt worden, indem man in einer gewogenen Menge von Calciumammonium Metall und NH_3 quantitativ bestimmte.

	1	2	3	4	Theorie für $Ca(NH_3)_4$
Ca	37,04	37,41	37,41	37,06	37,44
NH_3	62,96	62,40	62,59	62,56	62,56

Um außerdem noch zu zeigen, daß die Formel des haltbaren Körpers mehr als 2 Mol. NH_3 enthielt, wählte Moissan folgende Beweismethode. 0,181 g Ca wurden im tarierten U-Rohr bei 15° mit NH_3 behandelt. Die Kristalle wurden goldglänzend besonders auf der Seite, wo das NH_3 eintrat. Das Experiment wurde unterbrochen bevor die Umwandlung vollständig gelang und noch unangegriffene Teile von Calcium vorhanden waren. Das Röhrchen hatte 0,265 g Ammoniak aufgenommen, das entspricht 58,73%. Würde das Calciumammonium die Formel $Ca(NH_3)_2$ haben, so könnte es überhaupt nur 45,94% NH_3 aufnehmen. Deshalb spricht auch diese Analyse nicht gegen die Formel $Ca(NH_3)_4$.

[1]) Moissan, Comptes rendus **127**, 685 ff. (1898).

Man kann darin das Calcium vierwertig auffassen oder ihm eventuell auch die Formel

$$Ca(NH_3)_2 + 2\,NH_3$$

geben, worin das Metall dann zweiwertig bleiben würde. Die letztere Annahme erschien Moissan unrichtig, da er bei verschiedenen Versuchen Druck und Temperatur veränderte und nie Zwischenprodukte mit 2 Molekülen NH_3 erhielt. $Ca(NH_3)_4$ ist nicht dissoziierbar bei gewöhnlichem Druck und Temperatur in der NH_3-Atmosphäre; an der Luft fängt es Feuer.

Calcium + alkoholisches NH_3.

Unter dem Titel: „Über die Einwirkung von Calcium auf alkoholisches Ammoniak" erschien 1903 eine Arbeit von Doby[1], über die ich der Vollständigkeit halber noch referieren möchte. Leitet man NH_3 über entstehendes Natriumaethylat, so bilden sich nach Köhler[2]) geringe Mengen von Äthylamin. Hierdurch wurde Doby veranlaßt, die analoge Reaktion mit Calcium zu versuchen.

„Leitet man einen Strom von trockenem Ammoniakgas über metallisches Calcium, welches sich in absolutem Alkohol befindet, so beginnt nach einiger Zeit sich langsam ein Gas zu entwickeln, die Flüssigkeit trübt sich nach und nach und wird immer mehr grau, bis sie in ca. 2 Tagen sich in einen lichtgrauen Brei verwandelt. Es können zwei Reaktionen eintreten 1. entweder bildet sich Aethylamin neben Calciumoxyd nach folgender Gleichung:

$$Ca + NH_3 + C_2H_5OH = CaO + C_2H_5NH_2 + H_2;$$

oder, 2. Ammoniak wirkt direkt auf Calcium ein, mit dem es das von Moissan erhaltene Calciumammonium oder Calciumamid bildete, auf welches dann Alkohol allenfalls unter

[1]) Doby, Ztsch. f. anorg. Ch. **35,** 93 (1903).
[2]) Köhler, Berichte, **11,** 2093 (1878).

Bildung eines Alkoholates einwirkte.“ Es gelang nun Doby auf keine Art, Äthylamin nachzuweisen, als er aber die alkoholische Flüssigkeit, die sich bei geringstem Luftzutritt trübte und bräunte, durch die Centrifuge vom Bodensatze trennte und gutverschlossen aufbewahrte, so schieden sich bereits nach einem Tage große Mengen farbloser Nadeln aus, die im Stickstoffstrome getrocknet, in gutverschlossenen Glasflaschen aufbewahrt wurden und sich bei der Analyse als Calciumalkoholat mit zwei Molekülen Kristallalkohol erwiesen. Es gelang Doby, diesen Körper noch auf eine andere, den Reaktionsverlauf scharf charakterisierende Weise darzustellen. Er leitete trockenes NH_3 über Ca; es bildete sich das bereits besprochene $Ca(NH_3)_4$, das sich bei gewöhnlicher Temperatur in der NH_3-Atmosphäre in das weiße, blätterartig auseinanderwachsende Calciumamid $Ca(NH_2)_2$, NH_3 und H_2 zersetzt.[1]) Nach Beendigung der Reaktion wurde das Ammoniak durch Einleiten von N_2 entfernt und tropfenweise C_2H_5OH zugefügt. Die Reaktion war so heftig, daß gekühlt werden mußte. Die Kristalle des Alkoholates wurden genau wie vorher erhalten und die Analyse bestätigte die Formel $Ca(C_2H_5O)_2 \cdot 2\,C_2H_5OH$. Die dritte Methode zur Herstellung des Alkoholates fand ich, als ich noch nicht Kenntnis von der bereits 1903 erschienenen Arbeit Dobys hatte, der diese Methode als einfachste bezeichnet: „Man läßt auf CaH_2 unter Erwärmen auf 40° C absoluten Alkohol einwirken:

$$2\,C_2H_5OH + CaH_2 = (C_2H_5O)_2Ca + 2\,H_2.$$

Es bilden sich wieder die bekannten Nadeln, deren Calciumgehalt für die Formel $Ca(C_2H_5O)_2 \cdot C_2H_5OH$ spricht. Das Calciumaethylat kristallisiert in feinen Nadeln, die denen des Natriumäthylates durchaus ähnlich sind. Ihren Kristallalkohol verlieren sie bereits bei 50° C, bei welcher Temperatur sich auch dann langsam das Alkoholat zersetzt. Es löst sich in warmem Alkohol, aus dem es bei zu großer Konzentration

[1]) Moissan, Comptes rend. **127,** 685 (1898).

wieder auskristallisiert. Die alkoholische Lösung bräunt sich bei geringstem Luftzutritt und verwandelt sich in Kürze in eine gelbe, gelatinöse Masse. Die trockenen Kristalle können in einer Atmosphäre von Wasserstoff, oder, viel besser, von trockenem Stickstoff aufbewahrt werden. An der Luft geben sie schnell das Carbonat. Wasser gibt Äthylalkohol und Calciumhydroxyd; von Säuren wird es leicht gelöst.

4. Über einige Anwendungen des metallischen Calciums.

B. Setlik[1]) der in letzter Zeit eine Veröffentlichung seiner Arbeit: „Über das Calcium metallicum des Handels" erscheinen ließ, schreibt: „Nach einer Reihe von Versuchen ....., reduziert das Calcium metallicum weder in neutraler, noch in saurer Lösung organische und unorganische Verbindungen, z. B. Alkohol, Nitrobenzol und Essigsäure, ja sogar nicht einmal die Permanganatlösung, es scheint also in der Richtung, die das Reduktionsvermögen anbelangt, nicht die Hoffnungen zu erfüllen, die ein zwischen Natrium und Aluminium liegendes Metall erwarten ließ." — Das ist richtig, wenn wir z. B. absehen von der momentanen Reduktion der konz. Schwefelsäure etc. durch metallisches Calcium; dennoch ist das Calcium, wie in folgenden Versuchen gezeigt werden soll, für manche Zwecke ein ganz brauchbares Reduktionsmittel.

Man vergegenwärtige sich einmal den Reduktionsvorgang beispielsweise bei der von Setlik erwähnten, unreduzierbaren Permanganatlösung. Das Calcium, das man zu der Lösung bringt, schwimmt zunächst oben auf der Flüssigkeit und entwickelt ziemlich heftig Wasserstoff. Dieser kommt natürlich nur mit einem ganz geringen Bruchteil der Permanganatlösung in Berührung und es findet keine Reduktion statt. Nach kurzer Zeit sieht man, wie das Calcium zu Boden sinkt und einen ungleich schwächeren Wasserstoffstrom entwickelt, der nach einiger Zeit fast ganz aufhört. Die Permanganat-

[1]) B. Setlik, Chemiker-Ztg. 1905, No. 17, S. 218.

lösung bleibt natürlich unverändert, denn das Calcium reagiert mit Wasser folgendermaßen.

$$Ca + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + H_2 \longrightarrow;$$

Calciumhydroxyd ist aber in Wasser nur sehr wenig löslich und setzt sich bald als weiße Kruste um das Metall, sodaß kein Wasser mehr damit in Berührung kommt und von einer Reduktion erst recht nicht mehr die Rede ist. Will man dennoch Reduktionswirkungen erzielen, so ist es die erste Bedingung, die Oxyd- bezw. Hydroxydschicht von dem Calcium zu entfernen, oder ihre Bildung überhaupt zu vermeiden Sehr leicht gelingt dies, wenn man dem Wasser Salzsäure zufügt, die das $Ca(OH)_2$ zu $CaCl_2$ löst. Da es nun aber viel wichtiger ist, mit Calcium auch in neutraler, bezw. alkalischer Lösung zu reduzieren, so versuchte ich, das Calcium für diesen Zweck zu aktivieren. Bringt man in viel Wasser einen Tropfen konz. $HgCl_2$-Lösung und setzt dann etwas Calcium zu, so bemerkt man, daß sich ein kräftiger, gleichmäßiger Wasserstoffstrom entwickelt; das Calcium wird aufgelöst. Man kann annehmen, daß das Quecksilberchlorid entweder katalytisch wirkt, indem es Calcium anätzt, sich gewissermaßen hindurchfrißt und so immer neue, blanke Stellen erzeugt, oder aber, daß sich ein Amalgam bildet, das von Wasser leicht zersetzt wird. — Man füllt drei Reagenzgläser mit $KMnO_4$-Lösung und gibt zum ersten etwas HCl, zum zweiten etwas $HgCl_2$, während man das dritte unverändert läßt. Nun fügt man zu jedem die gleiche Menge Calcium und wird sehen, daß bei No. 1 eine sehr schnelle, bei No. 2 eine etwas langsamere, bei No. 3 gar keine Reduktion eintritt.

Reduktion von Nitrobenzol mit Calcium in saurer Lösung.

Um dem Calcium eine möglichst große Oberfläche zu geben, wurde es auf der Drehbank zu dünnen Spänen abgedreht. Die Versuche, Nitrobenzol zu reduzieren, bestanden darin, daß $C_6H_5NO_2$ in wässeriger, in alkoholischer Lösung, in einem Gemisch von Wasser und Alkohol zu reduzieren ver-

sucht wurde, jedoch war dies bei 18 verschieden angestellten Versuchen ohne jeden Erfolg. Auch Zusätze von Chlorammonium oder Chlorcalcium übten keinen günstigen Einfluß auf die Reduktion aus. Hierauf wurde reines, trockenes Nitrobenzol ohne jedes Lösungsmittel angewandt und konz. Salzsäure langsam zugetropft. (2—3 Tropfen pro Minute.) Das in der Salzsäure enthaltene Wasser wurde zum Teil durch eingeworfene Chlorcalciumstückchen gebunden. Nach einer Stunde zeigte sich bereits geringe Reduktion zu Anilin. Das Verfahren hatte jedoch den Nachteil, daß bald die ganze Masse erstarrte, infolge des gebildeten wasserhaltigen Chlorcalciums, das in konz. HCl fast unlöslich ist, auch waren die Ausbeuten nur minimal. Ein anderer Versuch, bei dem das $C_6H_5NO_2$ in alkoholischer Lösung mit Calcium versetzt, durch ein Rührwerk gerührt wurde und die Salzsäure tropfenweise zufloß, reduzierte einen Teil des Nitrobenzols in gleicher Weise zu Anilin. Die Mengenverhältnisse, mit denen in diesem Falle gearbeitet wurde, waren folgende: 6 g Nitrobenzol werden in 20 g Alkohol gelöst und im Laufe von 3 Stunden mit 10 g Calciumspänen versetzt. Zu der Lösung, die stets unter 10° C gehalten wurde, tropften langsam 60 ccm konz. Salzsäure. Das Gefäß wurde beständig geschüttelt. Als sich kein Wasserstoff mehr entwickelte, wurde filtriert und das Filtrat salzsauer gehalten. Hierauf destillierte man es mit Wasserdampf, wobei das Nitrobenzol zum großen Teile wieder zurückerhalten wurde. Nun wurde alkalisch gemacht und wieder mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat zeigte Öltröpfchen, die die charakteristische Anilin-Chlorkalkreaktion zeigten und sich in Salzsäure zu $C_6H_5NH_2HCl$ lösten.

Praktisch wird man den Versuch nicht ausführen, da die Ausbeuten zu gering sind.

Reduktion von Nitrobenzol mit Calcium in alkalischer Lösung.

Damit man einen konstanten Wasserstoffstrom erhielt, wurde zu der alkoholischen Nitrobenzollösung, die mit Calcium-

spänen versetzt war, tropfenweise eine $^1/_2$ n-Quecksilberchloridlösung zugefügt.

25 g C_2H_5OH
5 g $C_6H_5NO_2$
10 g Ca,

tropfenweiser Zusatz von $HgCl_2$, (1 Minute = 1 Tropfen). Temperatur 75° C. Es wird während der ganzen Operation stark gerührt. Nach $2^1/_2$ Stunden wurde die braune Masse in heißes Wasser gegossen, mit Salzsäure angesäuert und etwas unverändertes Nitrobenzol mit Dampf abdestilliert. Der Rückstand wurde alkalisch gemacht und wiederum der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es destillierte eine reichliche Menge eines orangefarbigen Öles, das in der gekühlten Vorlage zu gelbroten Kristallen erstarrte, die, ohne umkristallisiert zu werden, den Schmelzpunkt 36° C zeigten. Es hatte sich also Azoxybenzol gebildet. Das Verfahren liefert auch gute Ausbeuten, wenn man das $HgCl_2$ ersetzt durch $CuCl_2$. Der Versuch zeigt demnach, daß eine Reduktion mit Calcium in alkoholischer Lösung sehr wohl möglich ist, daß nur das Calcium durch ein geeignetes Reagenz fortwährend angeätzt werden muß und auf diese Weise immer eine metallische Oberfläche behält. Eine besondere Hauptsache für das gute Gelingen der Reduktion ist fortwährendes Rühren. Der Apparat, der hierzu diente, sei kurz beschrieben:

In einem kontinuierlichen Wasserbad stand das Reduktionsgefäß, ein links und rechts tubulierter Erlenmeyerkolben, der durch einen Kork mit Kugelkühler verschlossen war. Durch das Kühlrohr wurde der Rührer gesteckt, der aus einem unten schiffschraubenartig breitgeschmolzenen Glasstabe bestand und oben von einer Turbine angetrieben wurde. Durch den einen Tubus tropfte aus einem Scheidetrichter die $\frac{n}{2}$ $HgCl_2$ bezw. $CuCl_2$-Lösung, der andere Tubus diente zum Einwerfen von Calcium.

Reduktion von Oximen mit metallischem Calcium.

Die Goldschmidtsche Methode, Oxime zu Aminen zu reduzieren, besteht darin, daß man das Oxim in eisessigsaurer Lösung mit Natriumamalgam behandelt.[1])

Bei den ersten analogen Versuchen mit Calcium statt Natriumamalgam, zeigte sich, daß Calcium von Eisessig nur unvollkommen angegriffen wird. Im ersten Moment zwar entwickelt das Calcium stürmisch Wasserstoff, doch schon nach 1—5 Minuten, je nachdem, ob das angewandte Stück kleine oder große Oberfläche hatte, bedeckte es sich mit einer gallertartigen, durchscheinenden Masse, die jedenfalls aus dem in Eisessig unlöslichen Acetat bestand und eine weitere Wasserstoffentwickelung verhinderte oder wenigstens sehr stark beeinträchtigte. Natürlich war von einer Reduktion keine Rede.

Die Reduktion wurde hierauf in alkalischer Lösung vorgenommen. Zuerst wurde mit Benzaldoxim operiert, und nach folgender Vorschrift gearbeitet:

25 g C_2H_5OH,
5 g C_6H_5CHNOH,
7 g Ca,

Zusatz von $\frac{n}{2}$ $HgCl_2$, 1 Tropfen pro Minute, Temperatur 60° C. Es wird während der ganzen Operation stark gerührt.

Nach 3—4 Stunden wurde die Masse in Wasser gegossen, angesäuert, und zur Entfernung von etwas unverändertem C_6H_5CHNOH und etwas C_6H_5COH ausgeäthert, alkalisch gemacht, aufs neue mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung gut verschlossen über festem Kali sechs Stunden lang getrocknet und hierauf filtriert.

In das Filtrat wurde trockene, gasförmige Salzsäure eingeleitet. Es fiel ein reichlicher, weißer Niederschlag.

Der Äther wurde im Vakuum verdampft und der weiße Niederschlag, aus heißem Wasser umkristallisiert, rein vom

---

[1]) Goldschmidt, Berichte **19**, 2, 3232 (1886).

Schmelzpunkt 241° erhalten. Das Benzaldoxim war also zu Benzylamin reduziert worden, denn der Schmelzpunkt des salzsauren Benzylamins liegt bei 240—241°.

Da angenommen wurde, daß Calcium und Salzsäure gleichstarkwirkend wäre wie Natriumamalgam und Essigsäure, so wurde folgender Versuch gemacht.

25 g C_2H_5OH,
5 g C_6H_5CHNOH,
7 g Ca;

die Lösung wird durch tropfenweisen Zusatz von konzentrierter HCl stets sauer gehalten. Temperatur 75°. Stark gerührt.

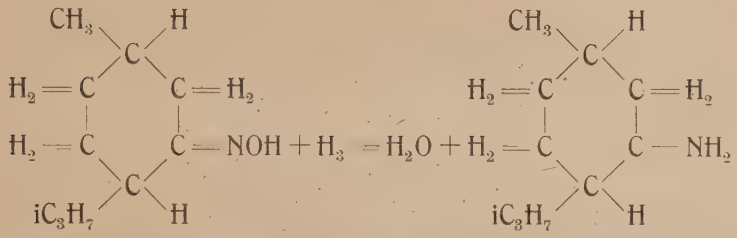
Nachdem die Lösung wie vorher in Wasser gegossen wurde, zeigte sich keine Abscheidung von unverändertem Oxim mehr, und als dann die wie vorher weiterbehandelte Lösung im Vakuum von Äther befreit war, wurde wiederum salzsaures Benzylamin erhalten, doch diesmal in sehr guter Ausbeute.

Reduktion von l.-Menthonoxim mit met. Calcium.

Das l.-Menthonoxim wurde nach Beckmann[1]) dargestellt: „Zu einer 30° warmen Lösung von 60 g Kaliumbichromat und 50 g konz. H_2SO_4 in 300 ccm Wasser fügt man auf einmal 45 g Menthol hinzu. Dieses wird oberflächlich tiefschwarz, geht beim Schütteln über in eine schwarze, kleinkristallinische Chromverbindung und zerschüttelt sich, wenn die Temperatur über 55° steigt, in eine braune Masse, die bald unter Abscheidung von Menthon zerfließt. Die ätherische Lösung wird mit Wasser und Natronlauge entfärbt, in Mengen von 10—20 g im Dampfstrome abgeblasen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumbicarbonat in Alkohol behandelt, liefert es l.-Menthonoxim $C_{10}H_{18}NOH$, welches aus Alkohol, Äther, Petroläther kristallisiert und bei 58° schmilzt."

[1]) Beckmann, Ber. **22**, R. 261 (1889).

Um das l.-Menthonoxim zu l.-Menthylamin nach folgender Gleichung:



mittelst Calciums zu reduzieren, wurde nach vielen mißratenen Versuchen schließlich folgendermaßen verfahren:

5 g Menthonoxim,
25 g abs. Alkohol,
6 g Calciumspäne 75°, Rührwerk.

Pro Minute fließt 1 Tropfen $HgCl_2$ in die Mischung.

Nach Beendigung der Wasserstoffentwickelung wurde die Lösung alkalisch gemacht und mit Dampf abgeblasen. Es ging zunächst ein farbloses Öl über, das sich in der Vorlage von Salzsäure nicht löste. Es wurde im Scheidetrichter von der Salzsäure getrennt und fraktioniert. Der Siedepunkt lag bei 208°. Es war also eine Rückbildung der Hauptmenge zu Menthon eingetreten. Die salzsaure Lösung wurde bis fast zur Trockene verdampft und mit NaOH versetzt. Es trat deutlich der unangenehme Geruch nach Menthylamin auf, obgleich es niemals gelang, größere Mengen von salzsaurem Menthylamin zu isolieren.

Schließlich wurde noch Benzolsulfochlorid auf zwei Arten mit Calcium reduziert.

In einem mit Rückflußkühler verschlossenen Erlenmeyer wurden 50 g 90%iger Alkohol mit 6 g Calcium auf ca. 70° erhitzt. In das Gemisch tropften sehr langsam und unter dauerndem Umschütteln 10 g Benzolsulfochlorid. Von Zeit zu Zeit wurde ein Tropfen Quecksilberchloridlösung zugesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde filtriert und der Niederschlag nach und nach zu einer auf 90° erhitzten Lösung von

20 g calcinierter Soda in 100 g Wasser zugegeben. Hierauf wurde wieder filtriert, und das Filtrat, bestehend aus benzolsulfinsaurem Natrium mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

Es schieden sich farblose Kristalle ab, die, aus wenig Wasser umkristallisiert, den Schmelzpunkt 83° zeigten. Das Benzolsulfochlorid war also zu Benzolsulfinsäure in recht guter Ausbeute reduziert worden. Ein Gemisch von 50 g 90° „igen Alkohols und 6 g Ca wurden in einem mit Rückflußkühler gutverschlossenen Kolben zum Sieden erhitzt. Durch einen seitlichen Tubus tropfte sehr langsam konz. Salzsäure, während durch den Rückflußkühler nach und nach 5 g Benzolsulfochlorid gegeben wurden. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasserdämpfen destilliert, und da sich das gebildete Thiophenol schon durch seinen äußerst unangenehmen Geruch bemerkbar machte, wurde es nicht weiter isoliert.

Endlich sei hier noch erwähnt, daß auch Versuche angestellt wurden, mittelst Calciums an Zimtsäure Wasserstoff anzulagern. Diese Versuche sind sämtlich ohne Erfolg gewesen, da sich wahrscheinlich immer unlösliches zimtsaures Calcium bildete, das den Fortgang der Reduktion verhinderte.

Über diese Reduktionsversuche mit metallischem Calcium wurde im März 1905 in den Berichten der dtsch. ch. G. referiert.[1])

[1]) Beckmann. Ber. **38**, 904 (1905).

5. Über organische Calciumverbindungen.

Bereits 1849 entdeckten Franckland und Duppa[1]) die organischen Zinkverbindungen und fanden durch sie die wichtige Synthese von Oxysäuren aus Oxalsäurediäthylester und Zinkalkyl.

Dieselben Forscher stellten auch zuerst die organischen Quecksilberverbindungen dar[2]), und diesen Arbeiten folgten nach und nach die Darstellungen von organischen Blei-, Aluminium-, Zinn-, Magnesium- etc. Verbindungen.

Es gibt hauptsächlich drei Methoden zur Synthese von Organometallkörpern. Die erste besteht darin, daß man das betreffende Metall, z. B. Zink von möglichst großer Oberfläche, zusammenbringt mit Jodalkyl. Es findet dann folgende Reaktion statt:

$$2\,C_2H_5J + 2\,Zn = Zn(C_2H_5)_2 + ZnJ_2.$$

Die zweite und dritte Darstellungsmethode sind einander analog; sie beruhen auf Wechselwirkung von Quecksilberalkyl, bez. Zinkalkyl mit den Metallen, deren Organoverbindungen man herzustellen wünscht, z. B.:

$$(3H_3)_2 + 2\,Al\,CH\,g = Al_2(CH_3)_6 + 3\,Hg.^3)$$

Bringt man feinverteiltes Calcium, das man mit einer Raspel in einer Atmosphäre von trockener CO_2 gefeilt hat, zusammen mit der für $Ca(C_2H_5)_2$ berechneten Menge Jodäthyl,

---

[1]) Franckland, Ann. **71,** 213.
[2]) Franckland, Ann. **130,** 105 f. (1864).
[3]) Buckton und Odling, Ann. Suppl. **4,** 112 (1865).

so findet in der Kälte selbst nach 2 Monaten keine Einwirkung statt.

Erhitzt man die Mischung im Ölbade unter einem Druck von 30 mm Quecksilber, so tritt ebenfalls innerhalb 6 Tagen keine Reaktion ein. Eine Destillation des Kolbeninhaltes läßt das Jodäthyl quantitativ wiedergewinnen.

Hierauf wurde ein Bombenrohr mit Calciumfeile und Jodäthyl beschickt, mit CO_2 gefüllt und auf 160° erhitzt. Innerhalb dreimal vierundzwanzig Stunden blieb das Produkt unverändert. Ein anderes Bombenrohr wurde in gleicher Weise, aber ohne CO_2, gefüllt; auch hier trat keine Reaktion ein. Es scheint also, daß sich Calcium mit Jodalkyl nicht umsetzt.

Ich versuchte nun, das Produkt durch Wechselwirkung mit $Zn(C_2H_5)_2$ zu erhalten. Letzteres stellte ich dar nach Gladstone und Tribe[1]): 90 Teile Zinkfeile und 10 Teile feinst verteiltes Kupfer wurden innig gemengt und mit 87 Teilen C_2H_5J eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade digeriert und sodann im Ölbade bei 160° im Kohlensäurestrome der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde nochmals in CO_2 rektifiziert und zeigte den Sp. 118°.

Wurde nun $Zn(C_2H_5)_2$ mit feinstverteiltem Ca zusammengebracht, so zeigte sich auch hier weder in der Kälte noch in der Hitze eine Reaktion.

Zum Schluß versuchte ich, das Calciummethyl aus Quecksilbermethyl herzustellen. Das $Hg(CH_3)_2$ erhielt ich nach vielen mißlungenen Versuchen durch Einwirkung von Jodmethyl auf einprozentiges Natriumamalgam. Zum Einleiten der Reaktion gibt man etwas wasserfreien Essigester zu und destilliert aus dem nach und nach breiig gewordenen Gemisch im Wasserbade das noch unzersetzte Jodmethyl wieder ab, um aufs neue 1%iges Natriumamalgam darauf einwirken zu lassen. Man destilliert wieder das Jodmethyl ab, versetzt es nochmals mit Natriumamalgam und so fort, bis es zum größten Teile zersetzt ist. Man vereinigt die breiigen Substanzen und bläst

[1]) Journ. ch. Soc. **1879**, 571.

sie mit Wasserdampf ab. Aus dem Destillate wird im Scheidetrichter das Quecksilbermethyl vom Wasser getrennt und hierauf mit wenig alkoholischem Kali digeriert. Dann wird es mit Wasser gewaschen, getrocknet und vorsichtig rektifiziert. Sp. 95°. Beim Zusammenbringen mit Calcium trat weder in der Kälte noch beim Erhitzen im geschlossenen Rohr im Ölbad eine Reaktion ein.

Es scheint also, als ob Calcium auf diese Arten keine Alkylverbindung gibt.

Der erste Versuch, an Stelle der Zinkalkyle die Magnesiumalkyle für synthetische Zwecke zu verwenden, wurde von H. Fleck[1]) unternommen, ergab aber ein ungünstiges Resultat.

Erst in neuerer Zeit, als sich herausgestellt hatte, daß man die freien Magnesiumalkyle durch die meist leichtlöslichen primären Einwirkungsprodukte von Halogenalkylen auf Magnesium ersetzen kann, sind magnesiumorganische Verbindungen vielfach mit glänzendem Erfolge zu Synthesen verwertet worden.[2])

Grignard[3]) zeigte in einer Reihe von Abhandlungen, daß Magnesium und zahlreiche organische Haloidverbindungen, besonders leicht das Alkyljodid und -bromid in Gegenwart von trockenem Äther miteinander reagieren und Verbindungen von der allgemeinen Formel

$$R \cdot Mg \cdot Hal,$$

die sich in Äther auflösen, bilden. Er fand sogleich, daß die ätherischen Lösungen dieser gemischten Organomagnesiumverbindungen sehr gut auf Ketone, Aldehyde, Acetylchlorid, Ameisensäure- und Essigsäureester reagieren, indem diese in die entsprechenden Alkohole umgewandelt werden.

Die Reaktion zwischen organischen Haloidverbindungen

---

[1]) Ann. **276,** 134 (1893).

[2]) J. Schmidt; die org. Magnesiumverbindungen, Stuttgart 1905.

[3]) Compt. rend. **130,** 1322 (1900); **132,** 336, 558, 560 etc. (1901).

und Magnesium bezeichnet man seitdem als die Grignardsche Reaktion.

Aus den Eigenschaften der Organomagnesiumverbindungen schloß Grignard[1]) zunächst, daß sie sich nach der Gleichung

$$Mg + R \cdot Hal. = R \cdot Mg \cdot Hal.$$

bilden und daß ihnen demnach die allgemeine Formel R · Mg · Hal. zukomme. Denn diese Verbindungen sind 1. fest und nicht an der Luft entflammbar; 2. sie bilden sich, ohne daß Magnesiumjodid oder -bromid entsteht; 3. sie geben mit den Aldehyden und Ketonen Verbindungen, welche das gesamte Halogen enthalten.

Doch schon Grignard betonte in seiner Dissertation[2]) und E. E. Blaise[3]) begründete es näher, daß die Reaktion zwischen organischen Haloidverbindungen und Magnesium in ätherischer Lösung als Endprodukte nicht die Verbindungen R · Mg · Hal., sondern R · Mg · Hal.$(C_2H_5)_2O$ ergibt, d. h. gleichsam Moleküle von magnesiumorganischer Verbindung mit Kristalläther, der bisweilen sehr fest gebunden ist. Wird so z. B. von der aus Äthyljodid und Magnesium in ätherischer Lösung erhaltenen Reaktionsmasse der überschüssige Äther im Vakuum unter Einleiten eines trockenen Wasserstoffstromes abdestilliert, so zeigt sich als Rückstand eine Verbindung von der Formel

$$C_2H_5MgJ + (C_2H_5)_2O.$$

Das gebundene Molekül Äther wird erst im Vakuum bei 100—125° teilweise abgespalten.

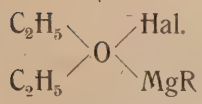
Diese Tatsachen veranlaßten v. Baeyer und Villiger, die genannten Produkte als Oxoniumverbindungen aufzufassen und ihnen die Struktur:

---

[1]) Grignard, Compt. rend. **132,** 1322 (1901).

[2]) Thèses sur les combinaisons organomagnesiennes mixtes et leur application à des synthèses (L'Univ. de Lyon) 1901.

[3]) E. E. Blaise, Comptes rendus **132,** 839 (1901).



zuzuschreiben.[1])

W. Tschelinzeff[2]) zeigte dann vor kurzem, daß die Bildung magnesiumorganischer Verbindungen auch in Benzollösung bei Gegenwart einer Spur von Äther langsam stattfindet. Hierbei fallen die Verbindungen als weiße Masse aus, ohne Kristalläther, jedoch mit allen Eigenschaften der gewöhnlichen magnesiumorganischen Verbindungen und, was besonders hervorzuheben ist, in einer Menge, die im Vergleich zu der Menge des angewandten Äthers unverhältnismäßig groß ist. — Daraus schloß Tschelinzeff, daß dem Äther in der Grignardschen Reaktion die Rolle eines Katalysators zukomme.[3])

Es war nun interessant zu untersuchen, ob das dem Magnesium in vieler Hinsicht sehr verwandte Calcium bei gleichen Versuchsbedingungen analoge Reaktionen geben würde.

Der wasserfreie Äther, der zum Gelingen der Reaktion erste Grundbedingung ist, wurde wie folgt bereitet.

Käuflicher Äther wurde im Scheidetrichter viermal mit Wasser zur Entfernung des Alkohols ausgeschüttelt, dann 12 Stunden lang über wasserfreiem Chlorcalcium unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, filtriert und über Natrium aufbewahrt. Da der käufliche Äther stets Alkohol enthält, so ist es unbedingt notwendig, denselben vorher zu entfernen, da er sonst mit dem Natrium das Natriumalkoholat bildet, welches den Reaktionsverlauf verhindert, oder mindestens stark beeinträchtigt.

Erhitzt man nun 20,4 g trockenes Jodbenzol, welches in 30 ccm absolutem Äther gelöst ist, mit 4 g feinstverteiltem (gefeiltem) Calcium unter Zusatz von einer Spur Jod, so tritt

[1]) v. Baeyer u. Villiger, Berichte **35,** 1201 (1902).
[2]) W. Tschelinzeff, daselbst **37,** 3534 (1904).
[3]) Dr. J. Schmidt, die organ. Magnesiumverbdg. (Stuttgart 1905).

nach etwa einer Stunde Reaktion ein, die auch nach Entfernung der Wärmequelle fortdauert, wenn man das Reaktionsgefäß durch ein wollenes Tuch vor der Abkühlung durch die Luft schützt.

Das Calcium ging zum großen Teil in Lösung, bezw. es verwandelte sich in ein in Äther ziemlich lösliches, braunes Pulver. An der Luft erstarrt die braune Lösung momentan kristallinisch, zersetzt sich aber sehr schnell durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser in eine schwarze, ölige Masse.

Leitet man in die gut gekühlte ätherische Lösung etwa zwei Stunden lang einen trockenen Strom von Kohlensäure, so scheidet sich das Reaktionsprodukt in zwei Schichten. Man versetzt nun mit Eisstücken, fügt unter Kühlung allmählich eine Mischung von 15 ccm konzentrierter Salzsäure mit dem gleichen Volumen Wasser zu und nimmt mit Äther auf. Nach dem Verdampfen des Äthers wird der Rückstand gelinde mit NaOH erwärmt, filtriert und das Filtrat mit Salzsäure versetzt.

Es fällt in großer Menge ein Niederschlag, der aus heißem Wasser in farblosen Blättern kristallisiert, die den Schmelzpunkt 121° haben.

Es hatte sich demnach Benzoesäure gebildet:

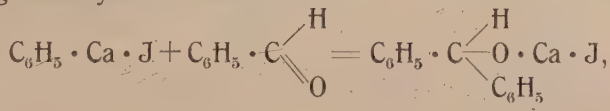
1. $Ca + C_6H_5J = Ca\begin{matrix}C_6H_5\\J\end{matrix}$ Phenylcalciumjodid.

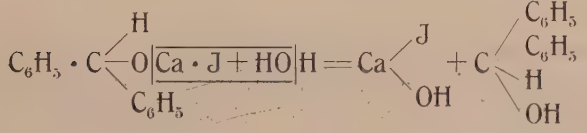
2. $Ca\begin{matrix}C_6H_5\\J\end{matrix} + CO_2 = C_6H_5COOCaJ.$

3. $C_6H_5COOCaJ + H_2O = Ca\begin{matrix}OH\\J\end{matrix} + C_6H_5COOH.$

Genau wie vorher stellte ich mir aus 4 g Calcium, 20,4 g Jodbenzol und 50 ccm absolutem Äther eine Lösung bezw. Emulsion von Phenylcalciumjodid her, welche nach dem Abkühlen tropfenweise in eine Mischung von 10,6 g frisch

destilliertem Benzaldehyd mit 30 ccm absoluten Äther, die man durch Eisstücken gut kühlte, unter dauerndem Umschütteln vorsichtig eingetragen wurde, wobei sich ein gelblicher Niederschlag bildete. Man versetzt das Reaktionsgemisch wieder wie vorher mit Eis und dann unter Kühlung allmählich mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure mit dem gleichen Volumen Wasser, nimmt mit käuflichem Äther auf und schüttelt die ätherische Schicht nach der Trennung von der wässerigen zur Entfernung von Benzaldehyd mit verdünnter wässeriger Bisulfitlösung durch. Das nach dem Verdampfen des Äthers zunächst ölig hinterbleibende Produkt erstarrt beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe fast vollständig, worauf es nach dem Abpressen auf einem Tonteller aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 68° kristallisiert. Die Ausbeute betrug 10,3 g Benzhydrol:





= Diphenylcarbinol oder Benzhydrol Fp. 68°.

Das Phenylcalciumjodid, das bisher noch nicht dargestellt wurde, reagiert mit Äthyl- und Methylalkohol und liefert damit weiße Niederschläge, die sich fast momentan wieder zersetzen. Die Reaktion ist äußerst heftig und der Alkohol muß tropfenweise zugesetzt werden. Ebenso reagiert es sehr stark mit Aminen, Ketonen, Wasser etc., die gebildeten Niederschläge zerfallen aber sehr schnell wieder.

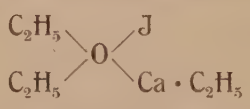
Erhitzt man
8 g C_2H_5J,
2 g Ca,
40 g absoluten Äther

und ein Körnchen Jod zum schwachen Sieden des Äthers, so tritt bereits, unter Entfärbung der Lösung, Reaktion ein

nach 20 Minuten. Nach Entfernung der Wärmequelle wurde das Reaktionsgefäß mit einem wollenen Tuche umwickelt, die Reaktion ging von selbst weiter und war nach 4 Stunden vollendet. Das entstandene Äthylcalciumjodid ist ein weißer, in Äther fast unlöslicher Körper, der sich in Form eines weißen Niederschlages abscheidet, vollkommen analoge Reaktionen wie das Phenylcalciumjodid zeigt und abgesaugt, an der Luft nach kurzer Zeit zerfällt. Unter Äther ist er haltbar.

Es war nun zu untersuchen, ob der Äther in diesen Verbindungen nur katalytisch wirkte, oder ob er fest gebunden war.

Erhitzt man Halogenalkyl in Benzollösung mit Calcium, einem Körnchen Jod und einer Spur Äther, wie es Tschelinzeff[1]) mit Magnesium tat, so tritt bei Calcium im Gegensatz zu Magnesium selbst nach 8tägigem Erhitzen keine Veränderung ein, es bleibt blank und unverändert. In Übereinstimmung mit v. Baeyer[2]) ist anzunehmen, daß das Äthylcalciumjodid sich mit Äther zu einem Oxoniumderivat vom Typus



vereinigt. Dafür spricht auch die Festigkeit, mit der der Äther an den Präparaten haftet. Im evakuierten Exsikkator wird der Äther erst bei ca. 40—50° abgespalten und das Produkt zersetzt sich, auf Zusatz von Wasser entweicht Äthan und es tritt gleichzeitig Geruch nach Äther auf.

Die quantitative Calciumbestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt.

Ein tariertes Wägglas wurde mit der Emulsion von Äthylcalciumjodid in Äther halb voll gefüllt und der Äther im Vakuum verdampft. Es hinterblieb ein fester weißer Körper. Das Wäggläschen wurde schnell geschlossen und sein Inhalt,

---

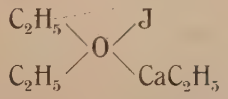
[1]) Tschelinzeff, B. **37,** 4543 (1904) hat auf diese Weise ätherfreies Alkylmagnesiumjodid erhalten.

[2]) v. Baeyer, B. **35,** 1201 (1902).

der ja noch unter Ätherdämpfen stand, veränderte sich während der kurzen Dauer des Wägens nicht. Hierauf wurde das Äthylcalciumjodid mit wenigen Tropfen Wasser, die sehr langsam aus einer feinen Kapillare flossen, vorsichtig bis zur Beendigung der Gasentwickelung zerstört, dann mit wenig Wasser in einen Platintiegel gespült, mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, zur Trockene verdampft, zweimal mit Schwefelsäure abgeraucht und bis zur Gewichtskonstanz geglüht:

0,5979 g Substanz = 0,2975 g $CaSO_4$
gef. Ca = 14.63
für $(C_2H_5)_2OC_2H_5CaJ$ berechnet Ca = 14.81
für C_2H_5CaJ berechnet Ca = 20.41.

Die Zahlen stimmen gut auf die ätherhaltige Verbindung; wir haben also als Formel anzunehmen:[1])



[1]) Auch über diese Körper wurde in den Berichten d. dtsch. chem. Gesellschaft, Bd. **38,** 904 (1905), referiert, nur ist noch hinzuzufügen, daß dort versehentlich die Formel

angegeben worden ist.

6. Über einige Calciumlegierungen.

Legierungen von Calcium mit andern Metallen sind bereits lange vor der großen Moissan'schen Arbeit über Calcium gemacht worden; Untersuchungen über ihre Eigenschaften aber sind bisher noch nicht erschienen. Den Grund hierfür bilden wohl die großen experimentellen Schwierigkeiten, die uns entgegentreten, sobald es darauf ankommt, reine Legierungen, d. h. möglichst frei von Oxyd- und anderen Verunreinigungen darzustellen. Die Methode des einfachen Zusammenschmelzens an der Luft ist ganz ausgeschlossen, da sofort Oxydation, und bei calciumreichen Legierungen Verbrennung eintreten würde. Ferner gibt es auch für Calcium kein einziges indifferentes Gas, denn es geht Verbindungen ein mit Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd etc. K. Arndt[1]) gibt folgende Darstellungsvorschrift für Calciumaluminiumlegierungen an: „Man trage Calcium in Aluminium ein, das unter Chlorkalium geschmolzen ist; ein Teil des Calciums verbrennt und das geschmolzene Salz wird umhergeschleudert . . ."

Diese Methode ist ebenfalls zu verwerfen. Das Chlorkalium wird nämlich, wenn auch nicht in großen Mengen in Kalium und Chlorcalcium verwandelt, denn das auf Wasser geworfene Gemisch von KCl, Ca, Al und K gibt sehr oft Explosionen unter Feuererscheinung. Ferner ist es unmöglich, bei dieser Methode eine genaue Abkühlungskurve aufzunehmen. Man erhält schließlich als Endprodukt eine graue Masse, die

[1]) K. Arndt, Berichte **38**, II, 1974 (1905).

aus Ca, Al, CaO, Al_2O_3, K, KCl, $CaCl_2$ und Si (vom Pyrometerschutzrohr!) besteht.

Es ist daher erforderlich, die Legierungen entweder erstens in einem von der äußeren kalten Luft möglichst abgeschlossenen Raume, oder zweitens im luftverdünnten Raume, oder endlich im Vakuum darzustellen.

Nach der ersten Methode gelang es mir, Calcium-Aluminiumlegierungen mit einem Calciumgehalt bis zu 8% fast rein und oxydfrei darzustellen, bei Anwendung von mehr Prozent Calcium erhielt ich erhebliche Oxydbeimengungen. Nach der zweiten, und hauptsächlich nach der dritten Methode ließ es sich bedeutend besser arbeiten.

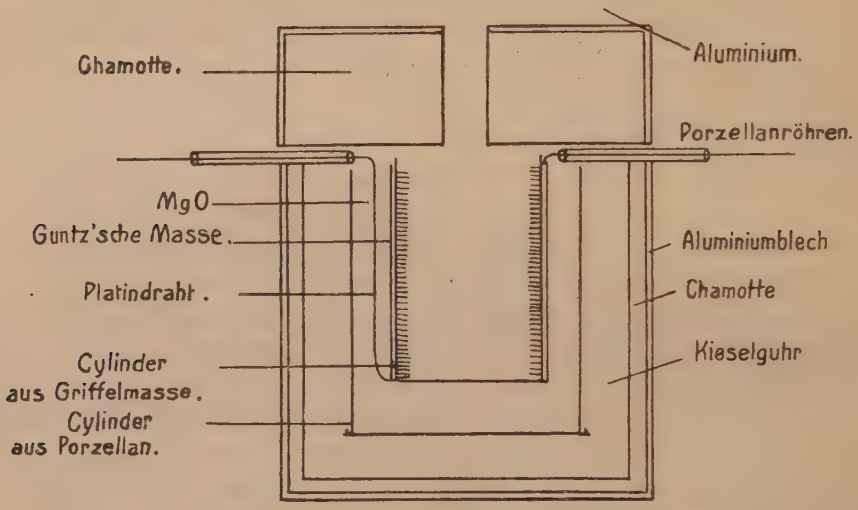
Der elektrische Widerstandsofen, den ich mir für die folgenden Versuche baute, war folgendermaßen eingerichtet.

Der Heizkörper bestand aus einem unten geschlossenen, 14 cm hohen und 6 cm breiten Zylinder aus hochgebrannter, schwerschmelzbarer sogenannter Griffelmasse von Mohr und Löhrs in Rudolstadt. Seine Oberfläche war gerillt, um dem Widerstandsdraht einen größeren Halt zu geben. Dieser bestand aus einem Platindraht von 430 cm Länge und 0,45 mm Dicke; er war fest auf den Heizkörper gewickelt und zwar in der Weise, daß der Abstand zweier Windungen nach der Mitte hin sich wesentlich erweiterte. Unten war der Heizkörper schräg durch den Boden durchbohrt, um den Platindraht austreten zu lassen, damit dieser das später zu beschreibende eiserne Schmelzrohr nicht berührte; oben wurde aus dem gleichen Grunde der austretende Draht an der Stelle, wo er durch den Heizkörper gezogen war, mit einem Stückchen Porzellankapillare isoliert. Der Zylinder erhielt nun eine Überkleidung von einer von A. Guntz[1]) angegebenen Masse, die wie folgt, bereitet werden soll. „Aluminiumoxyd und Magnesiumoxyd werden entweder im Verhältnis 8 : 1 oder 1 : 1 im Perrot'schen Ofen 6 Stunden lang calciniert und hierauf zerstoßen und gebeutelt, damit man ein feines, homogenes Pulver erhält. Man

[1]) Journ. de chim. et de phys., I., 177.

rührt das entstandene Magnesiumaluminat mit etwas Wasser und gelatinösem Aluminiumhydroxyd an, wodurch es geschmeidiger wird, streicht es auf den Heizkörper und erwärmt diesen, bis die Masse hart geworden ist, im Trockenschrank. —

Da mir ein Perrot'scher Ofen nicht zur Verfügung stand, stellte ich mir nur ein Gemisch von Al_2O_3 und MgO im Verhältnis 8 : 1 her, rührte es mit Wasser an, schmierte den

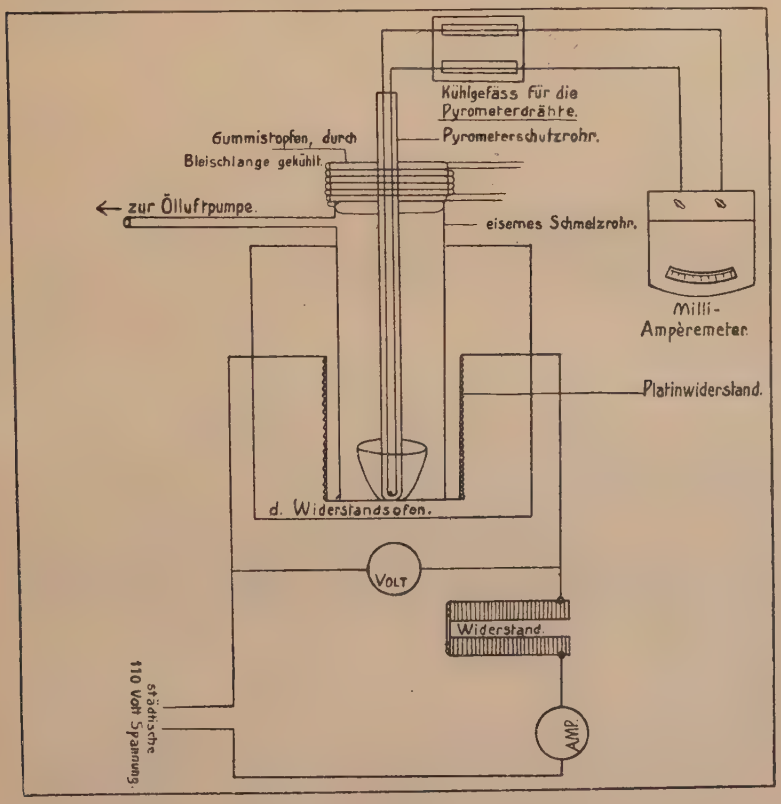


Figur 1.

weißen Brei auf den Heizkörper, schaltete diesen in den Stromkreis ein und erhitzte ihn auf diese Weise zur Rotglut.

Die Prozedur hatte denselben Erfolg. Die Masse wurde sehr schön fest und war vor allem noch haltbarer, als die nach der Vorschrift von Güntz hergestellte. Der so präparierte Heizkörper wurde nun in einen geräumigen Porzellanbecher, der zu $^1/_3$ mit gebrannter Magnesia gefüllt war, gestellt, und der Raum zwischen Porzellan- und Griffelmasse durch MgO ausgefüllt. Das Magnesiumoxyd muß man, da sein spez. Gew. nach jedem Erhitzen größer, seine Masse aber kleiner wird, stets gut nachfüllen. — Der Porzellanbecher stand in

einem Chamottetopf, der Zwischenraum war mit Kieselguhr ausgekleidet. Der Chamottezylinder hatte außen einen Überzug aus dickem Aluminiumblech. Ein durchbohrter Chamottestein, ebenfalls außen mit Aluminiumblech bekleidet, bildete den



Figur 2.

Deckel. Es wurde Aluminiumblech gewählt, da es die Eigenschaft hat, die Wärme fast gar nicht zu strahlen. Der Widerstandsdraht war an den Austrittstellen durch Porzellanröhrchen gut isoliert. Auf diese Weise konnte eine vorzügliche Isolierung des Heizkörpers erzielt werden, denn der Ofen zeigte, wenn er sechs Stunden lang im Innern eine Temperatur

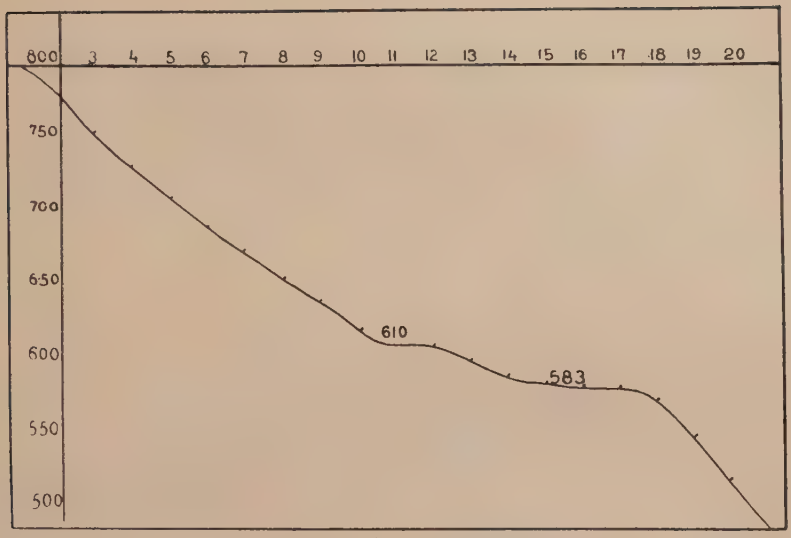
von 800—1200° hatte, außen eine so geringe Erwärmung, daß man ihn bequem mit der Hand anfassen konnte.

Ich erhitzte nun den Tiegel, in dem sich die zu legierenden Metalle befanden, in einem 35 cm langen, unten mit Kupfer zugelöteten Eisenrohr, das in Verbindung mit der Ölluftpumpe stand und mit einem Gummistopfen, durch den das Pyrometerschutzrohr gesteckt war, luftdicht verschlossen wurde. Den Gummistopfen kühlte ich von außen durch eine umgewickelte Bleischlange. Diese Anordnung ermöglichte gleichzeitig, das Pyrometerschutzrohr, ohne nachteiligen Einfluß auf das Vakuum, als Rührer zu benutzen. Die Temperaturen wurden mit dem Siemens'schen Platinrhodium-Platinpyrometer gemessen, welches gestattet, Temperaturen zwischen 0 und 1600° innerhalb 5° genau abzulesen.

Diese Anordnung hatte aber den Nachteil, daß die Lötstelle des Eisenrohres bei 800—900° weich wurde, und infolge des äußeren Luftdruckes der eingelötete Eisendeckel nach innen gezogen und das Vakuum aufgehoben wurde. — Sechs weitere Rohre aus Temperguß, die unten geschlossen waren, bewährten sich auch nicht, weil der Guß überall poröse Stellen und Blasen hatte. Ich modifizierte das frühere Verfahren nun dahin, daß ich den Boden des Rohres einschrauben und die Schraubengänge vorher mit Bleioxyd-Glycerin verschmieren ließ. Außerdem wurde der Boden noch mit reinem Kupfer hartgelötet. Auf diese Weise hält das Rohr bei 2 mm Druck mit Leichtigkeit 1350° aus. Die Schaltung des ganzen Apparates ist durch vorstehende Zeichnung (Fig. 2) veranschaulicht.

Es gelingt nun, Legierungen mit einem Calciumgehalt bis zu 50 % herzustellen. Dies ist aber bei dieser Methode die Grenze, weil das Calcium aus Legierungen, in denen es vorherrscht, sehr leicht, und zwar im Vakuum direkt beim Schmelzpunkt sublimiert.

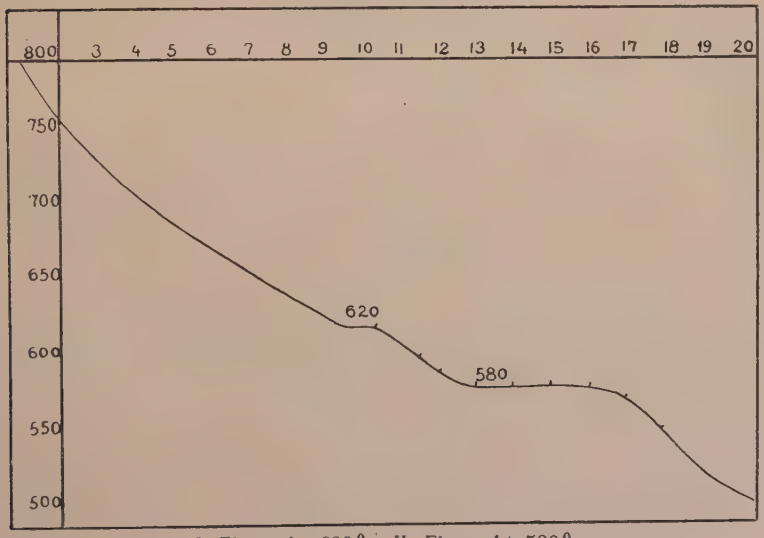
Die Abkühlungskurve einer Legierung, bestehend aus 9,5 Teilen Aluminium und 0,5 Teilen Calcium zeigte folgendes Bild.



I. Fixpunkt 610°. II. Fixpunkt 583°.

Die Legierung zeigt erst geringe, aber bereits gut wahrnehmbare kristallinische Struktur. In der Farbe gleicht sie dem Aluminium. Sie reagiert mit Wasser nicht und wird durch Übergießen mit NaOH und nachheriges Abspülen aktiviert.

Nr. 2. 9 Teile Aluminium / 1 Teil Calcium } Abkühlungskurve:

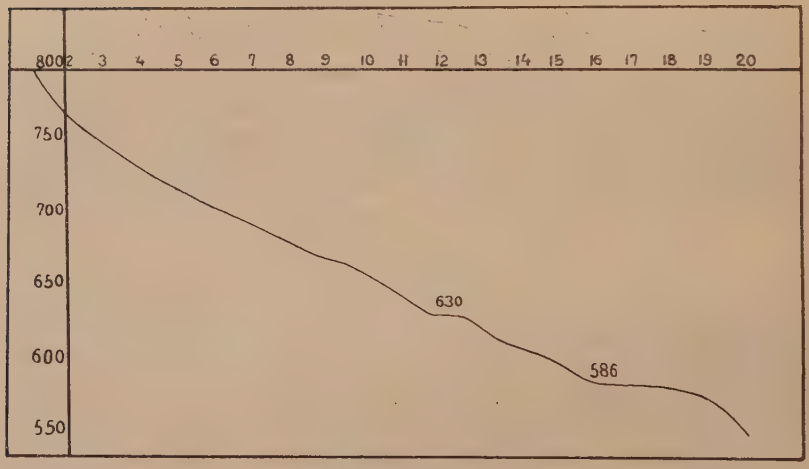


I. Fixpunkt 620°. II. Fixpunkt 580°.

Der obere Punkt ist gegen die vorige Kurve um 10° höher gerückt, der zweite Punkt ist derselbe geblieben. Diese Legierung kristallisiert besonders schön und ist ungemein spaltbar. Sie hat die Farbe des Aluminiums, besitzt aber bedeutend stärkeren Glanz. Mit H_2O keine Reaktion; NaOH und $HgCl_2$ aktivieren die Legierung in bekannter Weise.

Nr. 3. Abkühlungskurve einer Legierung, bestehend aus

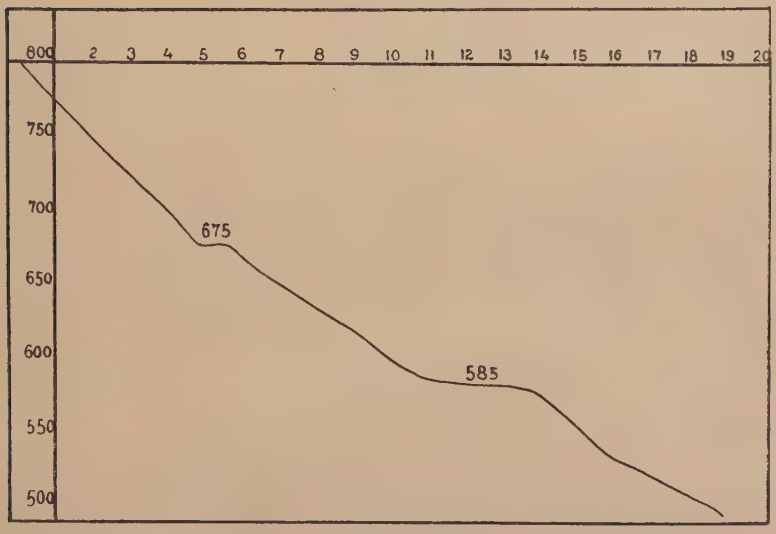
8,5 Teilen Aluminium
1,5 Teilen Calcium.



I. Fixpunkt 630°
II. Fixpunkt 586°.

Der obere Punkt ist wieder 10° höher, der untere hat sich nur ganz wenig verschoben. Sehr schön kristallisiert. Wird bereits durch Wasser sehr langsam zersetzt.

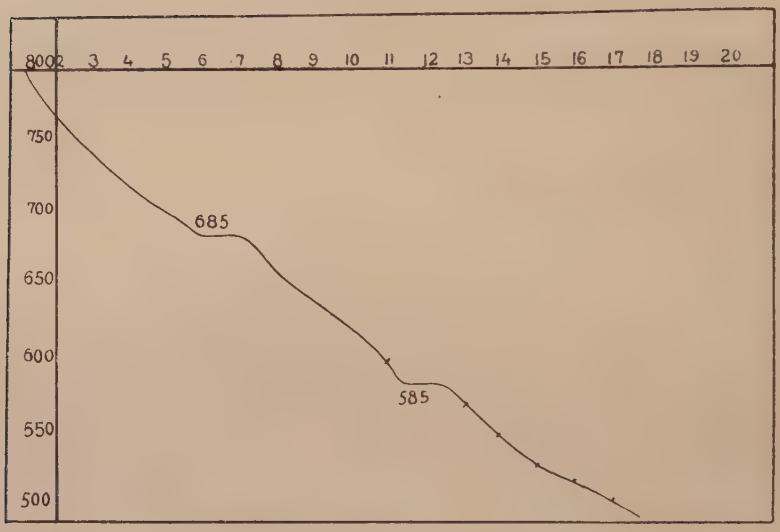
Nr. 4. Abkühlungskurve einer Legierung von
80 Teilen Aluminium
20 Teilen Calcium.



I. Fixpunkt 675°
II. Fixpunkt 585°.

Diese Legierung ist bereits kleinkristallinisch und kann nicht geschliffen, bezw. poliert werden. Der obere Fixpunkt liegt 50° höher als vorher, der untere hat sich nicht merklich verändert.

Nr. 5. Abkühlungskurve einer Legierung von
75 Teilen Aluminium
25 Teilen Calcium.

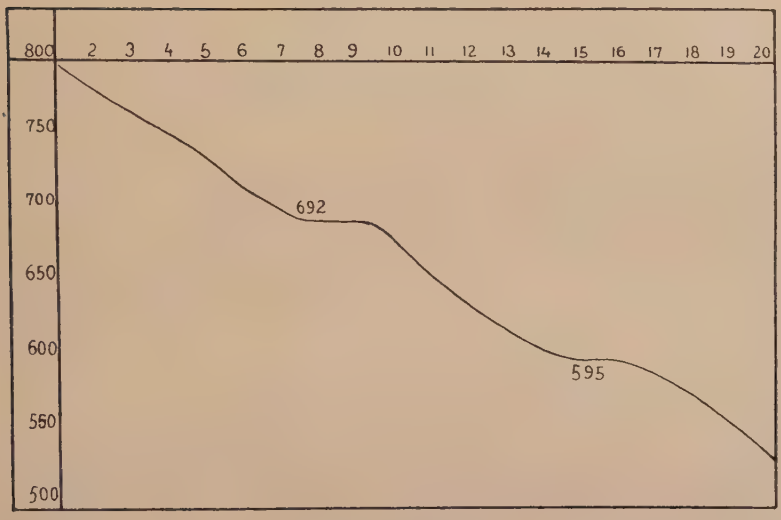


I. Fixpunkt 685°
II. Fixpunkt 585°.

Der obere Punkt hat sich um 10° verschoben, der untere ist unverändert. Die Legierung ist pulverisierbar. Eigenschaften wie Nr. 4.

Nr. 6. Abkühlungskurve einer Legierung von

70 Teilen Aluminium
30 Teilen Calcium.

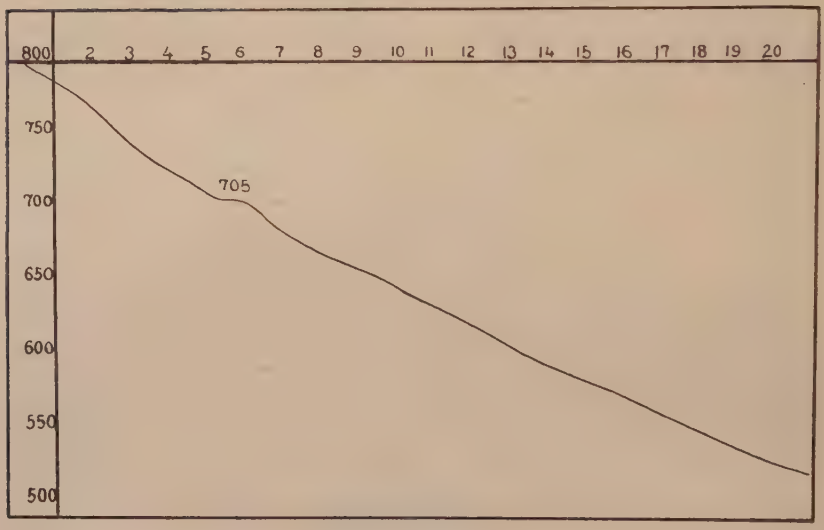


I. Fixpunkt 692°
II. Fixpunkt 595°.

Farbe rötlicher als die vorige. Leicht pulverisierbar. Zersetzt Wasser.

Nr. 7. Abkühlungskurve einer Legierung von

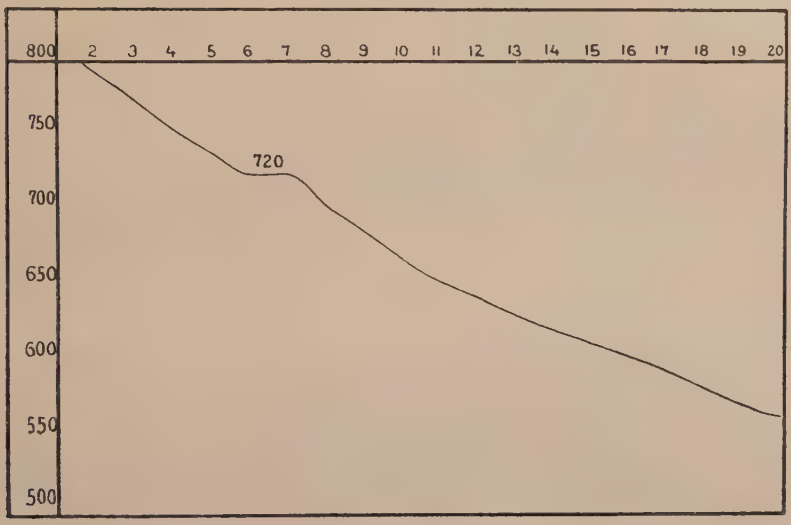
60 Teilen Aluminium
40 Teilen Calcium.



Nur noch ein Fixpunkt bei 705°. Sehr leicht pulverisierbar und spröde. Eigenschaften wie vorher.

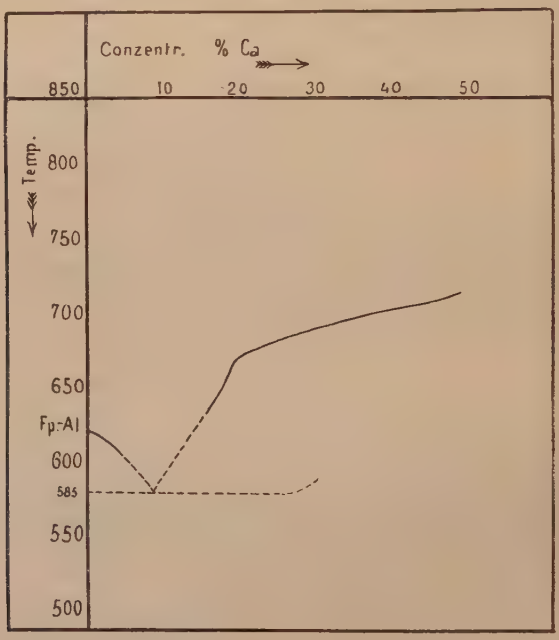
Nr. 8. Abkühlungskurve einer Legierung von

50 Teilen Aluminium
50 Teilen Calcium.



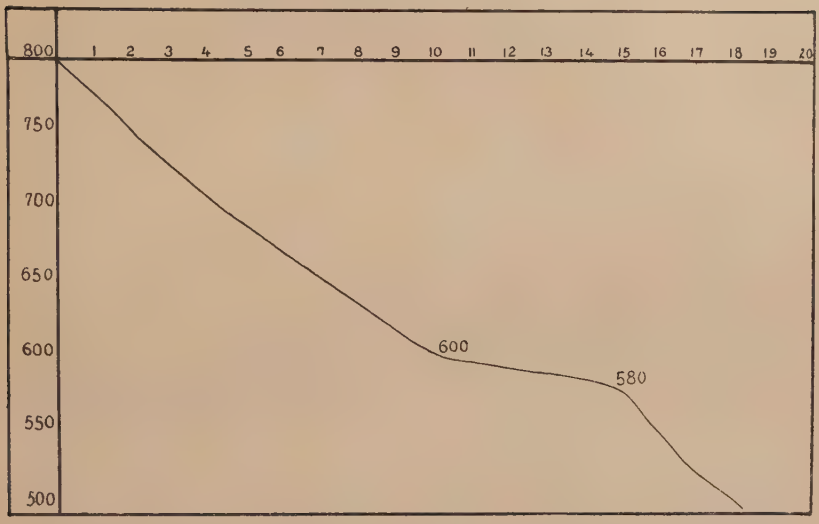
Fixpunkt bei 720°. Farbe noch rötlicher und glänzender als die vorige. Läßt sich zu feinem Metallstaub pulvern.

Die Legierung $\begin{matrix} 60\ Ca \\ 50\ Al \end{matrix}\Big\}$ zeigte dieselbe Kurve wie die vorige, jedoch war das Pyrometerschutzrohr bis oben mit sublimierten Kristallen besetzt, die sich als reines Calcium erwiesen. Es ist also auf diese Weise nicht möglich, Legierungen von einem Calciumgehalt von über 50 % darzustellen. Verbindet man nun je alle oberen und alle unteren Fixpunkte miteinander, so erhält man folgendes Bild.

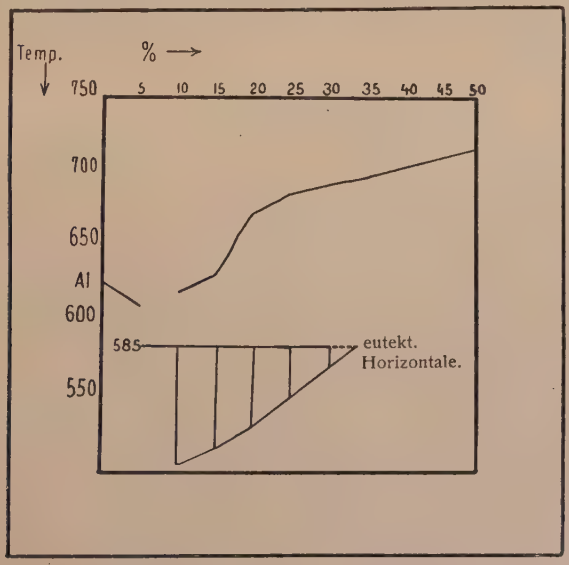


Verlängert man die beiden Kurvenäste, wie es die dünngezogenen Linien zeigen, so müßten bei einer Konzentration von 92 Teilen Aluminium und 8 Teilen Calcium die beiden Fixpunkte zusammenfallen. Dies ist zwar nicht strikt der Fall, doch zeigt eine solche Legierung in der Kurve einen Knick von 600—580° und keinen eigentlichen Haltepunkt:

Abkühlungskurve einer Legierung von 92 Teilen Aluminium, 8 Teilen Calcium.



Äbkühlung zunächst gleichmäßig schnell. Zwischen 600—580° wird sie jedoch ca. 5 mal so langsam, um sich dann wieder mit der anfänglichen Geschwindigkeit zu vollziehen. Die Gesamtkurve würde folgendes Bild geben:



Es läßt sich aus der Kurve mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit schließen, daß zwischen 5% und 10% Calcium ein eutektischer Punkt, vielleicht bei ca. 585° liegt. Für die einzelnen Legierungen betrug die Dauer des Konstantbleibens der Temperatur

bei	10% Ca	2	Min.	40	Sek.
„	15% Ca	2	„	20	„
„	20% Ca	1	„	50	„
„	25% Ca	1	„	00	„
„	30% Ca	0	„	30	„

Trägt man nun nach Tammann[1]) diese Zeiten auf der eutektischen Horizontalen als Senkrechte auf, so daß ein Teilstrich 0,1 Min. ist und verbindet die Endpunkte dieser Ordinaten durch eine Gerade, so schneidet diese die eutektische Horizontale durch Extrapolation in einem Punkte, der einer Konzentration von 34% Ca entspricht, das heißt: die eutektische Kristallisation bei 585° wird bei 34% Ca gleich Null. Tatsächlich wurde bei 40% Ca kein Haltepunkt bei 585° mehr beobachtet. Aus dem durch Extrapolation gefundenen Wert läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein einer Verbindung zwischen Calcium und Aluminium schließen, die ca. 34% Calcium enthält. Dies entspräche sehr nahe der Formel

$$Al_3Ca (= 66{,}94\% Al + 33{,}06\% Ca).$$

Auf der Schmelzpunktkurve fehlt es leider an weiteren Anzeichen für das Vorhandensein einer solchen Verbindung, doch könnte es sich hier um ein „verdecktes Maximum“ handeln. —

Es ist noch zu erwähnen, daß, des Raumes wegen, bei allen Kurven nur die typischen Stellen aufgezeichnet worden sind. In Wirklichkeit wurde die Abkühlungskurve meist von tausend bis zu vierhundert Grad abgelesen.

Zum Schluß versuchte ich noch, Legierungen von Calcium mit Blei, Zink, Zinn und Magnesium herzustellen. In jedem

[1]) Tammann, Ztschr. f. anorg. Ch. **37**, 305 (1903).

Falle bewirkte das Calcium eine außerordentliche Sprödigkeit der neuen Legierungen. Calcium-Blei- und Calcium-Zinklegierungen konnten deshalb nicht untersucht werden, weil die Pyrometerschutzrohre gleich beim ersten Versuche zerfressen wurden und kein Vakuum mehr hielten. Ähnliches zeigte die Calcium-Zinnlegierung, nur verschmolz diese außerdem noch mit dem Porzellantiegel, in dem sie bereitet wurde. Beim Magnesium endlich liegt der Sublimierungspunkt im Vakuum direkt beim Schmelzpunkt 720°, sodaß am Schluß der Operation sowohl das Calcium als auch das Magnesium an das Eisen- und an das Pyrometerschutzrohr sublimiert waren. — Auch die Calcium-Aluminiumlegierungen greifen diese Schutzrohre, wenn auch nicht in gleichstarkem Maße an. Bei den 35 über Ca—Al angestellten Versuchen wurden 18 Marquardtrohre zerstört. Umgibt man die Rohre mit einer Asbestschicht oder mit einem Mantel aus Eisenblech, so wird die Abkühlungskurve durch die schlechte Wärmeausgleichung ganz ungenau.

7. Die Goldschmidtsche Reaktion mit metallischem Calcium.

Das Goldschmidtsche Verfahren[1]) besteht darin, mit Hilfe von feinverteiltem Aluminium Metalloxyde, bezw. Sulfide zu Metallen zu reduzieren nach der Formel

$$3\,MeO + 2\,Al = Al_2O_3 + 3\,Me.$$

Da das Calcium nun dem Aluminium in vieler Hinsicht ähnlich ist, so wurden Versuche unter gleichen Bedingungen erfolgreich ausgeführt. Das Calcium reagiert mit vielen Metalloxyden bezw. -Sulfiden nach der Formel:

$$MeO + Ca = CaO + Me.$$

Es ist nicht nötig, die Reaktion durch eine Zündpille, wie beim Aluminium, einzuleiten. Man nimmt etwas mehr als die berechnete Menge geraspeltes Calcium, das man gut mit dem trockenen, zu reduzierenden Metalloxyd resp. -Sulfid mischt.

Darauf bringt man in einen unglasierten Tiegel etwa 2 g Calciumfeile, die man mit einem Bunsenbrenner oder Streichholz anzündet. Auf die starkleuchtende Masse gießt man nun nach und nach das Gemisch von Calcium und Metalloxyd. Die Reaktion verläuft meist sehr heftig, und man tut gut, sich Gesicht und Hände zu schützen. Es bildet sich auf dem Boden des Tiegels oft ein schöner Regulus, oft sitzt auch das Metall in der Schlacke, aus der es mit Wasser herausgeschlemmt werden kann. Es wurden auf diese Weise dargestellt Kupfer, Blei, Mangan.

[1]) Ann. d. Ch. **301**, 19 (1898).

Versuche über die Molekulargewichtsbestimmung des metallischen Calciums.

Die Versuche, das Molekulargewicht des Calciums direkt aus dem Metall zu ermitteln, sind ohne Erfolg geblieben.

Ausgehend von der Eigenschaft des Calciums, sich in geschmolzenem Natrium aufzulösen, wurde Natrium im Beckmannschen Gefrierapparat unter Paraffin geschmolzen. Das feinverteilte Calcium wurde eingeworfen, die ganze Masse gerührt, aber das Thermometer zeigte keine Veränderung, wenn die Masse erstarrte. Ich glaubte, daß das Paraffin beide Metalle mit einer Schicht umgäbe, die eine direkte Berührung der Metalle verhinderte und arbeitete hierauf im Stickstoffstrom, doch gleichfalls ohne Erfolg: das Calcium löste sich nicht auf. Auch als ich Kalium statt Natrium verwendete, kam ich zu keinem Resultat. Der Grund hierfür wird der sein, daß beim Schmelzpunkt des Natriums (95°) die Löslichkeit des Calciums zu gering ist, und daß im Stickstoffstrome eine nicht zu vermeidende Nitridbildung, die ja bereits bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, das Calcium mit einer Schicht umgibt, die es gegen Natrium oder Kalium unangreifbar macht.

Gestaltet man den Versuch umgekehrt, d. h. arbeitet man im Vakuum beim Schmelzpunkt des Calciums, so löst sich zwar Natrium in Calcium auf, doch die hohe Temperatur (800°) und besonders das Sublimieren beider Metalle gestaltet eine genaue Molekulargewichtsbestimmung nicht.

8. Spektroskopische Untersuchungen.

Den Entdeckern der Spektralanalyse, Kirchhoff und Bunsen, gelang es zuerst, bestimmte Ansichten über die Entstehung der Spektrallinien aufzustellen. Sie legten vor allem die Linien der Alkalimetalle K, Na, Li (Cs, Rb) und der Erdalkalien Ba, Sr und Ca fest, indem sie die Spektren verschiedener Verbindungen der betr. Metalle betrachteten und kamen zu dem Resultat[1]), „daß die Verschiedenheit der Verbindungen, in denen die Metalle angewendet wurden, die Mannigfaltigkeit der chemischen Prozesse in den einzelnen Flammen und der ungeheuere Temperaturunterschied dieser letzteren keinen Einfluß auf die Lage der den einzelnen Metallen entsprechenden Spektrallinien ausübt. Darum ist anzunehmen, daß die verflüchtigten Salze bei der Temperatur der Flamme nicht bestehen bleiben, sondern zerfallen, und daß es somit immer die Dämpfe der freien Metalle sind, welche die Linien derselben erzeugen".

Alexander Mitscherlich[2]) fand aber einige Jahre später, daß „alle Halogenverbindungen der Alkalimetalle, besonders der Erdalkalimetalle, keine Spektren geben, wenn man diese Salze in Flammen bringt, in denen sie sich unzersetzt verflüchtigen können". Mitscherlich erweitert deshalb die Ansicht von Kirchhoff und Bunsen dahin, „daß nicht nur die Metalle selbst, sondern auch ihre Verbindungen bestimmte, für sie charakteristische Spektren erzeugen können". „Das prinzipielle Moment, dem Mitscherlich seine neuen Resultate verdankte, lag darin, daß er sich von den Sauerstoffflammen,

[1]) Pogg. Ann. **60,** 101 (1860).
[2]) Mitscherlich, Pogg. Ann. **116,** 499 (1862).

die Kirchhoff und Bunsen ausschließlich verwandt hatten, so weit als möglich frei zu machen suchte. Am reinsten gelang ihm dies, indem er die Flamme, welche Chlor und Wasserstoff bei ihrer Vereinigung geben, zur Erzeugung der Spektren verwandte." [1])

„Mitscherlich erhielt neue charakteristische Spektren, der Chlorverbindungen von Calcium und Strontium . . ., und wenn er freies Brom oder Jod in die Bunsenflamme brachte, konnte er zeigen, daß auch die Brom-, Jod- und Fluorverbindungen der oben genannten Elemente besondere, zum Teil äußerst charakteristische Spektren liefern. Die Alkalimetalle K, Na, Li gaben dagegen in der Chlorknallgasflamme überhaupt kein Spektrum, woraus Mitscherlich schloß, daß die sich in dieser Flamme bildenden Chlorverbindungen kein Spektrum zu geben vermögen." Man konnte hieraus den Schluß ziehen, daß die von Kirchhoff und Bunsen beobachteten Spektren keine Metall-, sondern Oxydspektren gewesen seien. „Denn da [2]) die von ihnen verwendeten Flammen alle in Luft, d. h. in Sauerstoff brennen, so müssen Metalle von so großer Affinität zu Sauerstoff, wie sie gerade die Alkali- und die Erdalkalimetalle besitzen, in ihnen wenigstens teilweise Sauerstoffverbindungen bilden. Experimentell suchte Mitscherlich dies zu beweisen dadurch, daß er in einem mit Glasplatten zugekitteten Porzellanrohr 1. Na_2O, 2. Na_2CO_3 und 3. reines Na verflüchtigte. Während sich bei Na_2O und Na_2CO_3 keine Natriumlinie zeigte, trat sie bei reinem Natrium deutlich hervor. Mitscherlich [3]) schließt hieraus, „daß in den Flammen die durch Natriumverbindungen erzeugt werden, das Natriummetall als solches die Linie hervorbringt, und da Natrium fast die größte Verwandschaft zu Sauerstoff hat, so folgert er, daß alle Spektra, die aus Sauerstoffverbindungen entstehen, die Spektra der Metalle selber sind".

[1]) Aus: Fredenhagen, Spektralanalytische Studien, S. 6 (Habilitationsschrift 1906).

[2]) Daselbst Seite 7.

[3]) Mitscherlich, Pogg. Ann. **116,** 505 (1862).

Es ist dies jedoch sehr fraglich, denn wir wissen, daß man bei dem zuletzt erwähnten Versuche mit metallischem Natrium den Sauerstoff, wenigstens für spektralanalytische Zwecke, praktisch nicht ausschließen kann.

Fredenhagen[1]) schreibt hierüber: „Nach Kirchhoff und Bunsen[2]) vermag Natrium noch in einer Konzentration von $^1/_{70000}$ mg im Liter in einer Bunsenflamme deutlich die D-Linien hervorzurufen. Da wir nun die Konzentration des Sauerstoffs in einer Bunsenflamme ungefähr der Dampfkonzentration des metallischen Natriums bei hoher Rotglut gleichsetzen können, so werden in einem Rohr, in dem metallisches Natrium auf helle Rotglut erhitzt ist, stets die Natriumlinien sichtbar werden müssen, sobald gleichzeitig Sauerstoff in einer Konzentration von nur $^1/_{200000}$ mg im Liter vorhanden wäre, was einem Sauerstoffdruck von etwa $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ mm Quecksilber entspräche. Sauerstoff von solcher Konzentration auszuschließen, ist aber schon bei gewöhnlicher Temperatur wohl nur mit außerordentlicher Vorsicht, und bei Temperaturen oberhalb der Rotglut wohl überhaupt nicht mit Sicherheit durchführbar.“ Es ist also durchaus nicht bewiesen, ob die gelbe Linie vom Natrium allein oder ob sie vom Natriumoxyd herrührt.

Ein anderer Versuch Mitscherlichs mit der Chlorknallgasflamme läßt übrigens gerade diese letztere Möglichkeit sehr wahrscheinlich werden.

Fredenhagen[3]) hat über diese Fragen sehr interessante Studien gemacht und auch die Spektra der Erdalkalimetalle in der Chlorknallgasflamme und in Geißlerschen Röhren untersucht.

Auch mit metallischem Calcium hat er experimentiert. Er schreibt hierüber:[4])

---

[1]) Habilitationsschrift S. 9.
[2]) Ges. Abh. Nr. **3**, S. 235.
[3]) Habilitationsschrift, Leipzig 1906.
[4]) Daselbst, S. 18f.

„Metallisches Calcium wurde in einem Eisenrohr mit Hilfe eines elektrischen Ofens auf ungefähr 1250° erhitzt. Bei dieser Temperatur war das Calcium im Wasserstoffstrom (!) hinreichend flüchtig, um deutliche Flammenspektren zu geben. Das Platingebläse selbst mußte hierbei auf helle Rotglut erhitzt werden, da es sonst durch die sich kondensierenden Metalldämpfe verstopft wurde. Nach dieser Methode gelang es mir, das Calciumchloridspektrum völlig frei von anderen Linien zu erhalten, was nach den anderen Methoden nicht möglich ist."

Es scheint mir jedoch gerade diese Methode nicht besonders geeignet zu sein. Calcium verbindet sich bekanntlich bereits unterhalb Rotglut plötzlich unter Aufleuchten mit Wasserstoff zu Calciumhydrür, und dieses ist nur sehr schwer und unzersetzt flüchtig. Wenn aber sein Dampf nun in die Chlorknallgasflamme, die ja doch an der Luft brennt, eintritt, so ist nicht einzusehen, warum nicht neben $CaCl_2$ auch das viel leichter entstehende CaO sich gleichzeitig bilden kann.

1. $CaH_2 + Cl_4 = CaCl_2 + 2HCl.$
2. $CaH_2 + 2O = CaO + H_2O.$

Es ist also noch sehr fraglich, ob das Fredenhagensche Spektrum das des reinen Calciumchlorids gewesen ist.

Ich habe eine Reihe von Versuchen angestellt, die sich auf eine ganz andere Methode gründeten und bei denen das Calcium in verschiedenen Gasen zum Leuchten gebracht wurde. Der Apparat sei hier kurz beschrieben.

Ein Liebigscher Kühler aus Hartglas, aus dem man das Destillationsrohr entfernt hatte, war in der Mitte kugelförmig aufgeblasen und an der dem Spektroskop zugerichteten Seite mit einem Tubus versehen, dem eine Quarzplatte (wegen der ultravioletten Strahlen) aufgekittet war. Durch die obere und untere Öffnung des vertikal aufgestellten Kühlers wurden Bogenlampenkohlen geschoben, an deren Spitzen in gleicher Dicke je ein zylindrisches, ca. 8 cm langes, vorn zugespitztes Stück blanken Calciums befestigt war.

Die Kohlen waren, genau wie sonst das Destillationsrohr, mit Gummischlauchstücken an dem Kühlermantel befestigt und gegen einander verschiebbar, ohne daß Luft eintreten konnte. Durch die beiden Rohre, die sonst beim Kühler zum Einleiten des Kühlwassers dienen, wurden nun die verschiedenen Gase geleitet.

Ein Strom von 2–5 Ampère und 10–25 Volt brachte die so entstandene Calciumbogenlampe zu hellem Leuchten, und es war auf diese Weise möglich, zu untersuchen, ob das Spektrum des Calciums in verschiedenen Gasen verschiedene Linien zeigen würde. Diese Methode gestattete natürlich auch, das Calcium in reiner, trockener, gasförmiger Salzsäure zu verbrennen unter nunmehr vollkommenem Ausschluß von Sauerstoff.

Man bemerkt sogleich, daß das Calcium in verschiedenen Gasen mit völlig verschiedenfarbigem Lichte verbrennt und könnte hieraus auf den ersten Blick auch auf eine gänzliche Verschiedenheit der Spektren schließen.

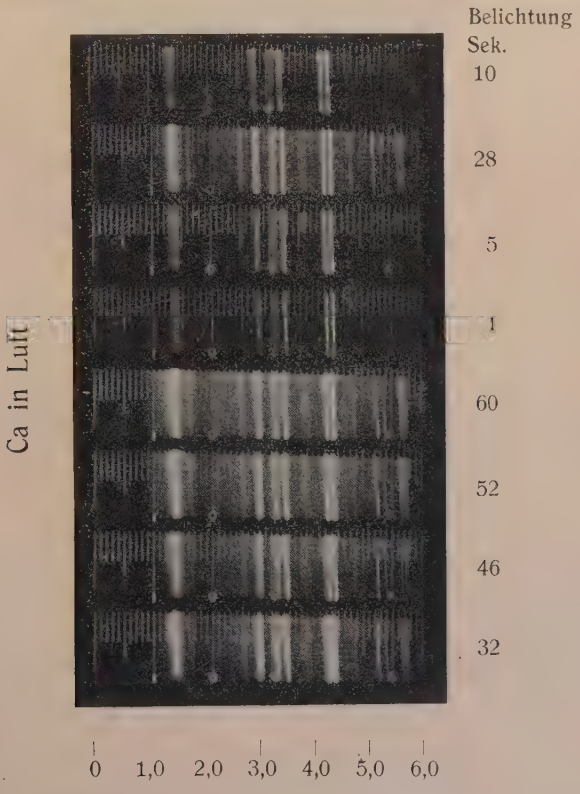
Während nämlich in Kohlensäure das Calcium mit einem Lichte verbrennt, das dem gewöhnlichen Bogenlicht an Farbe sehr ähnlich ist, entsteht beim Verbrennen in Salzsäuregas ein hochrotes Licht. In Chlor erstrahlt das Calcium in pfirsichrotem Glanze, in Stickstoff ist das Licht rotviolett, in Luft und Sauerstoff dagegen ist es einen Schein gelblicher als in Chlorwasserstoff.

Die ungemein große Anzahl der Linien genau aufzuzeichnen ist unmöglich, da besonders bei einigen Gasen durch entstehende nichtleitende Verbindungen öfters Stromstörungen eintreten. Ich ließ mir deshalb an das Spektroskop eine Vorrichtung zum Photographieren der Spektren anbringen. Die Kassette war derart eingerichtet, daß man auf einer 4,5×5,0 cm-Platte hintereinander acht Aufnahmen von verschiedener Expositionsdauer machen konnte. Als Platten benutzte ich mit Erythrosin rotempfindlich gemachte Schleußnersche „Bromidplatten“, die ich mit Pyrogallol entwickelte. Die Kopien mußten am Tageslicht gemacht werden, da das feinste

Bromsilberpapier sich als noch zu grobkörnig erwies und daher keine scharfen Positive gab.

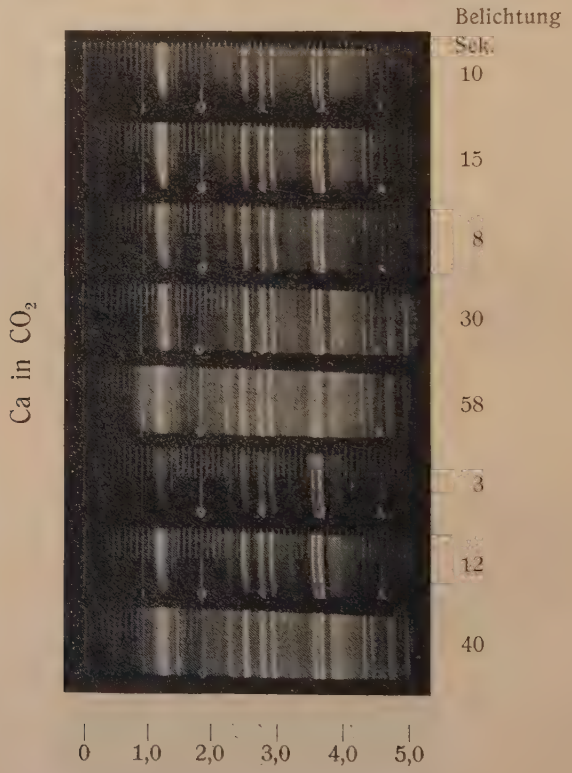
Das Spektroskop war so eingestellt, daß die Natriumlinie zwischen Teilstrich 1,0 und 1,1 der Skala lag. Trotzdem die Platten rotempfindlich gemacht waren und bei völliger Dunkelheit in die Kassette eingelegt und auch entwickelt wurden, war es fast niemals möglich, die roten Linien zu photographieren; ich habe ihre Lage deshalb immer notiert. Der übrige Teil des Spektrums aber gab gute Bilder. Ich verfuhr bei den Aufnahmen derart, daß ich zunächst jedesmal erst bei ausgeschalteter Calciumlampe die durch Gaslicht beleuchtete Skala allein zwei Minuten lang exponierte und dann erst die Calciumlampe einschaltete, deren Brenndauer ich bei den einzelnen Aufnahmen variierte.

I. Spektrum des metallischen Calciums in Luft.



Die Farbe des Lichtes ist rötlichweiß, jedoch etwas gelblicher als in HCl. Die roten Linien liegen bei Teilstrich 0,6, 0,7—0,8, 0,9—1,0, bei 1,1 liegt eine gelbrote. Die Belichtungsdauer für die einzelnen Aufnahmen ist jedesmal rechts von dem Bilde angegeben. Alle Linien, die rechts von Teilstrich 4,0 liegen, gehören dem ultravioletten Teil des Spektrums an.

II. Spektrum von Calcium in Kohlensäure.

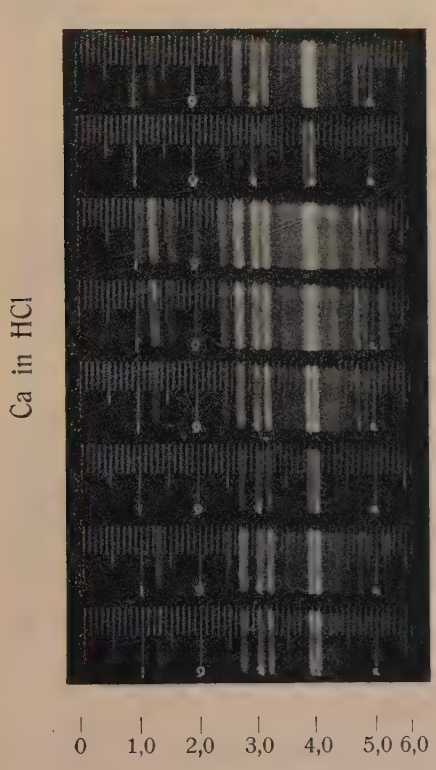


Die Kohlensäure wurde im Kippschen Apparate aus Marmor und Salzsäure entwickelt. Sie wurde zunächst in Wasser, dann zweimal in Natriumbicarbonat von etwa mitgerissener Salzsäure befreit und trat durch 4 mit konzentrierter

Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen in den vorher gut getrockneten Kühler, aus welchem sie durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche ins Freie trat. Nach einstündigem Durchleiten wurde der Versuch in Gang gesetzt.

Die Farbe, die das in CO_2 verbrennende Calcium zeigt, gleicht dem gewöhnlichen Bogenlicht. Die roten Linien beginnen bei Teilstrich 0,6 und liegen weiter bei 0,7—0,8, 0,9 und 1,0. Bei 1,1 liegt wieder die gelbrote Linie. Das Ultraviolett beginnt rechts von Teilstrich 4,0.

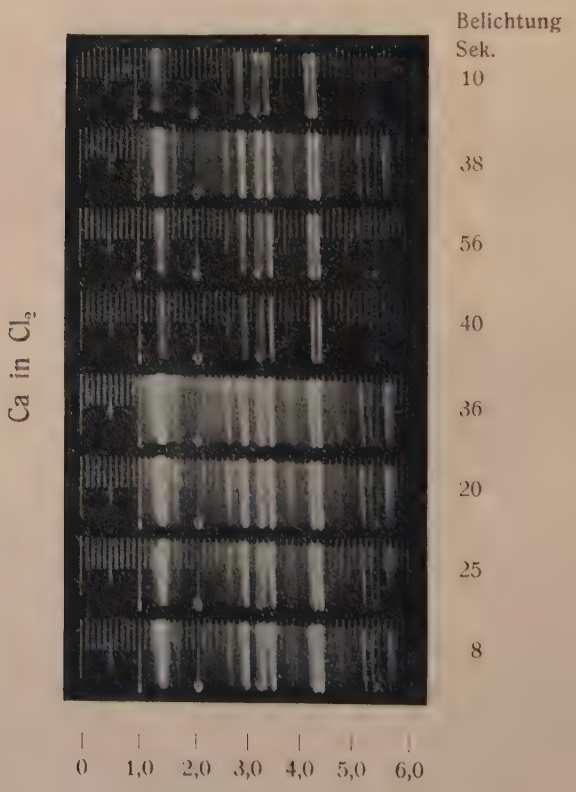
III. Spektrum von Calcium in Chlorwasserstoff.



Der Chlorwasserstoff wird aus Kochsalz und Schwefelsäure bereitet und tritt, gut getrocknet, in den von der vorigen Operation vollkommen gereinigten und getrockneten Kühler. Nach einstündigem Durchleiten wurde der Versuch in Gang gesetzt.

Die Farbe des Lichtes ist ausgeprochen rot und stark blendend. Die roten Linien, bei 0,6 0,7—0,8, 0,9 und 1,0, sowie die gelbrote bei 1,1 treten besonders charakteristisch und intensiv auf. Ultraviolett rechts von 4,0.

IV. Spektrum von Calcium in Chlor.



Das Chlor wird aus Chlorkalk und Salzsäure gewonnen, gut gereinigt und getrocknet. Der Versuch wird nach zweistündigem Durchleiten begonnen. Die Farbe des Lichtes ist pfirsichrot. Rote Linien, besonders schön, treten wieder auf bei 0,6, 0,7—0,8, 0,9, 1,0. Gelbrot bei 1,1. Das Chlor löscht bekanntlich das Ultraviolett aus, deshalb sind hinter Teilstrich 4,0 die Linien verschwunden.

V. Das Spektrum von Calcium in Stickstoff.

Der Stickstoff wurde aus Chlorammonium, Kaliumnitrit und Bichromat hergestellt und im Gasometer aufgefangen. Er wurde zunächst in Wasser gewaschen und trat in ein

Verbrennungsrohr, wo er durch 14 rotglühende Kupferspiralen von etwa mitgerissenem Sauerstoff befreit wurde. Der Stickstoff wurde so vollkommen sauerstofffrei, denn von der zehnten Spirale an war das Kupfer noch am Ende der Operation blank. Hierauf wurde er in drei mit H_2SO_4 beschickten Waschflaschen getrocknet und trat in den trocknen Kühler. Nach einstündigem Durchleiten wurde der Versuch begonnen. Die Farbe des Lichtes ist rotviolett. Die roten Linien bei 0,6, 0,7—0,8, 0,9 und 1,0, sowie die gelbrote bei 1,1 sind nicht mehr so intensiv wie vorher, dafür ist der grüne, blaue und violette Teil des Spektrums hier besonders scharf und schön.

Das Spektrum des Calciums in Sauerstoff ist dem in Luft vollkommen identisch. —

Das Calcium brannte nie von selbst weiter, wenn die Verbrennung durch den elektrischen Strom eingeleitet war und dieser dann abgestellt wurde. In den meisten Gasen gab der Flammenbogen ein ruhiges, strahlendes, starkblendendes Licht, nur in Chlor war die Reaktion etwas heftiger.

Vergleicht man nun von den fünf Bildern die besten Aufnahmen untereinander, so sieht man, daß auf allen Bildern die Lagen und die Anzahl der Linien (mit Ausnahme von Chlor, wo das ultraviolette Spektrum fehlt) untereinander identisch sind.

Es wurden nun für die einzelnen Linien die dazugehörigen Wellenlängen bestimmt. Dieselben sind natürlich, da das für diese Versuche benutzte Spektroskop nicht von besonders großer Schärfe war, nur angenähert angegeben.

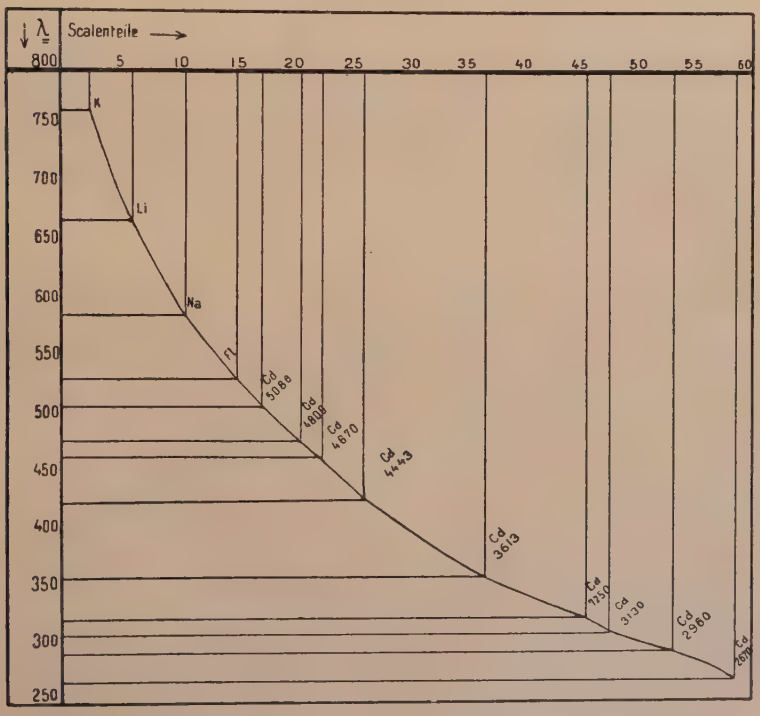
Die Aichung der Skala des Apparates wurde auf folgende Weise gemacht.

Auf Koordinatenpapier wurde ein Diagramm gezeichnet. Die Bezifferung der Abszissenachse entspricht den Skalenteilen, die der Ordinatenachse den in Millionstel Millimeter ($\mu\mu$) ausgedrückten Wellenlängen (λ). Die letztere beginnt mit $\lambda = 800$ und reicht bis $\lambda = 250$.

Die Natriumlinie lag zwischen Teilstrich 1,0 und 1,1. Auf der dem genannten Punkte der Abszissenachse entsprechenden Punkte der Ordinate wurde der Punkt, der der Wellenlänge des Natriums, $\lambda = 589{,}0$ entspricht, aufgesucht. Die durch ihn gelegte Horizontale schneidet die durch Skalenteil 1,05 gehende Vertikale in dem Punkte der Kurve (Fig. A), der einer Wellenlänge von 589,0 $\mu\mu$ entspricht.

Der gleiche Versuch wurde mit Kaliumchlorid ($K_\lambda = 768{,}0$), mit Lithiumchlorid ($Li_\lambda = 671{,}0$) und mit Thalliumchlorid ($Tl_\lambda = 535{,}0$) gemacht und durch die einzelnen Schnittpunkte eine Kurve gelegt. Zur Bestimmung der Wellenlängen im Blau, Violett und Ultraviolett wurde ein Cadmiumbogenspektrum benutzt und die einzelnen Linien in gleicher Weise aufgezeichnet. Die Cadmiumwellenlängen entnahm ich dem Werke von Eder und Valenta. Durch alle Schnittpunkte wurde eine Kurve gelegt (Fig. A).

Figur A.

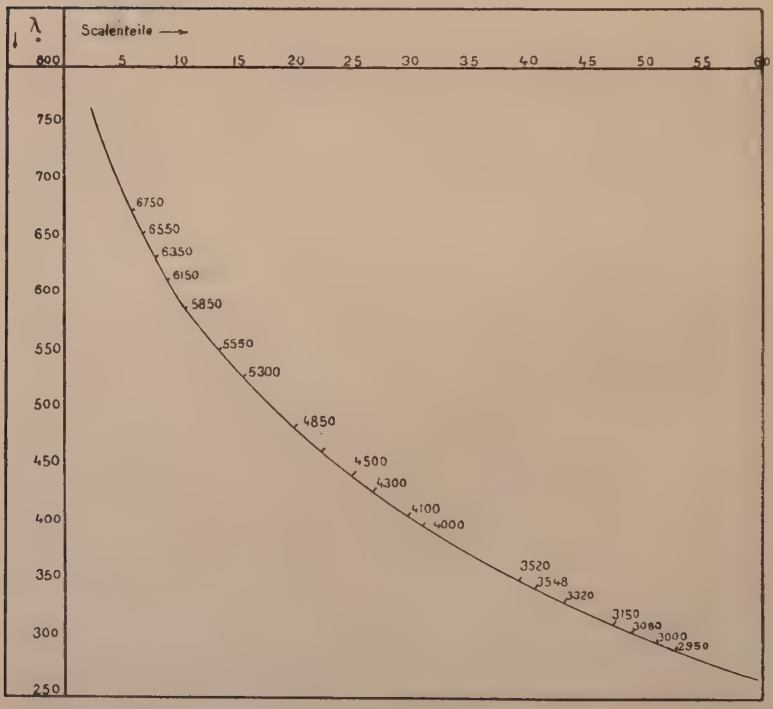


Nun wurden von jeder der fünf Calciumspektrum-Photographien die besten ausgesucht, und für die einzelnen Linien die Wellenlängen auf der Kurve bestimmt. Fig. B.

Wellenlängen für Ca in $\mu\mu$.

rot	675,0	or.	585,0	violett	430,0	ultra violett	352,0
	655,0	grün	555,0		410,0		354,8
	635,0		530,0		400,0		332,0
	615,0	blau	485,0				315,0
			450,0				308,0
							300,0
							295,0

Figur B.



Was nun die Verschiedenfarbigkeit des direkt vom Auge wahrgenommenen Lichtes anbetrifft, so beruht sie wohl nur darauf, daß bei dem bläulicheren Lichte, wie es Calcium in Stickstoff oder in Kohlensäure liefert, diese Gase eine stärkere Intensität der grünen, blauen und violetten Linien bedingen, während sie den roten Teil des Spektrums, vielleicht durch partielle Absorption, dunkler und weniger intensiv auftreten lassen, was dann zur Folge hat, daß das Licht des Calciumbogens dem Auge bläulicher erscheint. Das Umgekehrte, nämlich das stärkere Hervortreten der roten Linien gegenüber den anderen Teilen des Spektrums, würde bei dem roten Licht des in Salzsäure, Chlor, Luft und Sauerstoff verbrennenden Calciums anzunehmen sein. Ein ähnlicher Fall, allerdings von vollkommener Auslöschung ist ja beim Chlor bekannt, denn dieses absorbiert das ganze ultraviolette Spektrum.

9. Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurde ein Überblick über die alten und neuen Darstellungsmethoden und über die hauptsächlichsten Eigenschaften des Metalls gegeben.

2. Die Literatur über Calciumhydrür und über die Calciumstickstoffverbindungen wurde zusammengestellt.

3. Es wurde gefunden, daß Calcium, entgegen früheren Ansichten, ein für manche Zwecke gut brauchbares Reduktionsmittel ist. Reduktionen wurden aufgeführt mit Nitrobenzol, Oximen etc.

4. Calcium hat die Eigenschaft, Organocalciumverbindungen zu bilden. Es wurden z. B. Äthylcalciumjodid und Phenylcalciumjodid neu dargestellt. Diese Körper sind für synthetische Zwecke ebenso verwendbar wie die Grignardschen analogen Organomagnesiumverbindungen.

5. Calciumlegierungen wurden mit Zink, Zinn, Blei, Magnesium und besonders mit Aluminium hergestellt. Von neun verschiedenen Calcium-Aluminiumlegierungen wurden die Abkühlungskurven aufgenommen.

6. Das sogenannte Goldschmidt-Verfahren zur Darstellung von Metallen wurde, statt mit Aluminium, mit Calcium gemacht. Der Erfolg war zum Teil ein guter.

7. Versuche, aus Calciummetall das Molekulargewicht des Calciums zu ermitteln, sind ohne Erfolg geblieben.

8. Zum Schluß folgen einige spektroskopische Beobachtungen, die den Zweck verfolgen, das Calciumspektrum in verschiedenen Gasen zu beobachten.

Lebenslauf.

Am 28. Oktober 1882 wurde ich, Adolf Hans Schlegel, evangelischer Konfession, als zweiter Sohn des Färbereibesitzers Hermann Schlegel in Niederrossla bei Apolda (S.-Weimar) geboren. Meine Schulbildung erhielt ich auf der Großherzogl. W. und L. Zimmermann'schen Realschule zu Apolda, die ich Ostern 1897 mit der Berechtigung zum einj.-freiw. Dienst verließ. Jch erlernte hierauf die Färberei und setzte meine Studien an der Krefelder Kgl. Färbereischule fort, die ich absolvierte. Dann war ich ein Jahr im Ausland, als mich Krankheit zwang, meinen Beruf aufzugeben. Jch begann mein Universitätsstudium im Sommer 1902 in Leipzig und bestand mein anorganisches und organisches Verbandsexamen im Sommersemester 1903. Das zur Promotion erforderliche Reifeexamen für Prima legte ich an der Oberrealschule zu Coburg ab.